



# **УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ**

**СОЗДАНИЕ, СТРОЕНИЕ,  
ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ**



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**



**ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ  
И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ:  
СОЗДАНИЕ, СТРОЕНИЕ,  
ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ**



**Томск – 2009**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ



ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# **УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ: СОЗДАНИЕ, СТРОЕНИЕ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ**



Томск – 2009



**УДК 621.762+621.926+621.928+621.929**  
**У 515**

**У 515      Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. акад. В.М. Бузника. – Томск: Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.**

**ISBN 978-5-89503-416-3**

В монографии представлены результаты, полученные коллективом авторов в области порошковых материалов и направленные как на разработку научных основ получения наноразмерных и ультрадисперсных порошков, так и создание технологии и промышленного оборудования. Рассмотрена организация производства и реализация порошков и продукции на их основе. Представлен обзор основных методов получения и исследования порошков.

Монография адресована студентам старших курсов технических специальностей вузов, аспирантам и научным работникам, специализирующимся в области физики, химии и технологии наноразмерных и ультрадисперсных порошков.

**УДК 621.762+621.926+621.928+621.929**

**Авторский коллектив:**

**Ю.А. Бирюков, В.М. Бузник, Г.Е. Дунаевский,  
И.В. Ивонин, А.Н. Ищенко, М.И. Лернер, А.М. Лымарь,  
А.Ю. Объедков, С.Г. Псахье, А.К. Цветников**

**Рецензент:**

**И.М. Васенин, доктор физико-математических наук,  
профессор, заведующий кафедрой прикладной аэромеханики  
Томского государственного университета**

**ISBN 978-5-89503-416-3**

**© Авторы, 2009**

**© Оформление.**

**ООО «Издательство НТЛ», 2009**

## ВВЕДЕНИЕ

Порошковые материалы составляют отдельный раздел материаловедения и образуют собственные сегменты производства и рынка, в отдельных случаях они формируют целые отрасли, в частности порошковую металлургию. Из областей применения ультрадисперсных и наноразмерных порошков можно выделить их использование в диспергированном состоянии в качестве наполнителей в суспензиях и композитных материалах. Полученные таким образом материалы применяются как лакокрасочные покрытия, эффективные смазочные материалы. Другое направление – применение для изготовления консолидированных объемных материалов (твердые сплавы, керамико-металлические материалы, стали). Наноразмерные и субмикронные порошки улучшают характеристики материалов, применяемых в микроэлектронике, при получении постоянных магнитов, люминофоров, смазок, абразивов, мембран, катализаторов, адсорбентов и т.п. Металлические порошки нано- и субмикронного размера используются при создании ракетных топлив, взрывчатых веществ, прессованных и спеченных изделий. Сверхчистый «солнечный» кремний важен для создания высокоэффективных солнечных батарей и автономных источников питания. Порошки используются для получения покрытий, в частности полимерные порошки позволяют получать эффективные протекторные, антифрикционные, противозносные, ресурсосберегающие, гидрофобные, самоочищающиеся и биоинертные покрытия, наносимые на изделия разного применения. Эти покрытия расширяют функциональные и ресурсные возможности техники, конструкций, изделий, применяемых в различных отраслях: в машиностроении и строительстве, на транспорте, в энергетической, химической и атомной отраслях, в военной технике, в медицине и быту. Нанодисперсные порошки полимеров обеспечивают создание новых типов композитных наноматериалов с возможностями широкого практического применения.

Свойства частиц порошка, а также материалов, полученных с их применением, зависят не только от химического состава, но и от

формы и размеров частиц. В наноразмерной области соотношение поверхностных и объемных атомов частиц становится соизмеримым, в отличие от микро- и макрочастиц, а потому свойства нанопорошков могут быть иными и сильно варьируемыми при изменении соотношения. Этим фактом объясняет стремление исследователей и производителей к получению порошков различного химического состава с минимальными размерами частиц. Коллоидная химия, занимающаяся исследованием малоразмерных частиц веществ в жидкостях и газах, появилась полтора века назад, то есть тогда уже сформировалось понимание важности порошкообразных материалов. Классическую материаловедческую схему «состав – структура – свойства» академик И.В. Тананаев, введя размер частиц как один из важнейших параметров материалов, трансформировал в схему «состав – структура – дисперсность – свойства» [В.1, В.2].

Длительность и разносторонность изучения и применения порошков привели к разнообразию классификационных терминов: дисперсные, ультрадисперсные, мелкодисперсные, микронные, субмикронные, коллоидные, наноразмерные и т.д. В одних случаях термины содержат количественный смысл, определяя размеры частиц, в других – отображают качественные особенности порошков. Под ультрадисперсными понимают порошки, имеющие микронные и более мелкие размеры частиц. Последнее время из-за общественного ажиотажа идут дискуссии вокруг нанотехнологий и наноматериалов. «Нано» в переводе с греческого – карлик, но ученые «приписали» термину количественное значение, равное  $10^{-9}$  м. Из определений нанотехнологии и наноматериалов, имеющих в изобилии в литературе, наиболее общее и корректное приведено в [В.1]: «В самом общем смысле нанотехнологии включают создание и использование материалов, устройств и технических систем, функционирование которых определяется наноструктурой, то есть её упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм». Иными словами, в составе вещества должны быть системы, укладываемые в наноразмерный диапазон и формирующие его определенные свойства.

Разнообразие порошкообразных материалов формируется не только типом и химическим составом, морфологией и размером частиц, но и способом получения. Все методы получения порошков реализуются двумя способами: «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Пер-

вый состоит в обработке макрообъектов, чаще всего физическими методами, приводящей к измельчению (диспергации) образцов. Второй способ основан на «построении» частиц порошка из более мелких объектов (атомарных, молекулярных), в этом случае, как правило, используются химические приемы. Разнообразие технологических приемов велико, однако отсутствуют универсальные походы, позволяющие получать порошки любого типа и химического состава. Каждая технология ограничена применением к определенному типу порошков, а потому, исходя из практической потребности, требуется разработка разнообразных технологических методов производства различных порошкообразных материалов.

В большинстве случаев ультрадисперсные, и тем более наноразмерные, порошки относятся к категории высокотехнологичных продуктов, создание и производство которых требуют обстоятельной научной и инженерной проработки. На основе проведенных авторами фундаментальных исследований разработаны технологии и необходимое оборудование для получения и переработки высокодисперсных порошковых материалов, превосходящие известные по производительности и качеству выпускаемых материалов. В ряде случаев созданы технологии, позволяющие получать новые ультрадисперсные и наноразмерные порошки с новыми функциональными возможностями. Предложены три способа получения порошков. Первый основан на использовании пневмоциркуляционной обработки газопылевых потоков, реализуемых в специальных аппаратах. В основе технологии лежат развитые авторами модели взаимодействия высокоскоростных недорасширенных газовых струй с насыпным слоем циркулирующего дисперсного материала. Исследования пионерские, и это позволило авторскому коллективу, работающему в Томском госуниверситете, получить оригинальные научные результаты, разработать уникальное оборудование и технологии. Созданные технологические приемы дают возможность получать разнообразные по типу (неорганические, полимерные, фармакологические, композитные) и химическому составу ультрадисперсные порошки. Этот способ относится к схеме «сверху-вниз».

Второй метод, основанный на электрическом взрыве проводников (ЭВП), исследовался рядом авторских коллективов, в том числе в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН

г. Томска. Метод сочетает оба подхода: вначале происходит разрушение макрообъекта электровзрывом по схеме «сверху-вниз», а затем формирование наночастиц из более мелких объектов (схема «снизу-вверх»). Авторами впервые экспериментально установлено, что наночастицы образуются при объединении кластеров, возникающих на ранней стадии процесса ЭВП. Получены количественные зависимости дисперсного состава и структурных характеристик электровзрывных нанопорошков от параметров процесса. Разработана модель разрушения проводника при электротепловом импульсном диспергировании. Создано технологическое оборудования и участок по производству нанопорошков методом ЭВП.

Третий технологический метод проистекает из исследований процессов термического разложения фторполимеров. Вопреки всеобщему убеждению, авторам удалось показать, что из газообразных продуктов пиролиза блочного полимера можно получить нано- и микродисперсные порошки политетрафторэтилена. В этом случае, так же как и в электровзрывной технологии, имеют место обе схемы.

Сочетание приемов, разработанных авторами коллектива, в частности обработка порошков, полученных двумя последними способами, на пневмоциркуляционных аппаратах, позволяет получить порошковые материалы по размерам и дисперсности, создать композитные порошки, что недоступно при использовании традиционных подходов.

В современных российских условиях важным, в инновационном отношении, является не только создание перспективных научно-технических разработок, но и доведение их до производства товарных продуктов. В данной работе представлены исследования и разработки, которые самими же авторами воплощены в производство высокотехнологической продукции, успешно реализуемой на рынке. Выход высокотехнологичного продукта на рынок, как правило, происходит через четыре этапа [В.3, В.4]: академический (проводятся исследования и появляются научно-технические разработки), технологический (научная идея воплощается в технологии, лабораторные и пилотные установки, технологические регламенты, прототипы товарных продуктов), производственный (создается промышленное производство), коммерческий (происходит реализация продукта на

рынке). Авторы при реализации своих разработок прошли все эти этапы. На базе проведенных исследований созданы новые технологии получения субмикронных и наноразмерных материалов различного типа и химического состава. Разработаны методы и оборудование для производства субмикронных и наноразмерных порошков из металлов, сплавов, неорганических соединений и фторполимеров. Технологии внедрены в производство и переработку следующих материалов: тугоплавкие керамические материалы (оксид алюминия, нитрид кремния, нитрид алюминия); легирующие материалы (ферронитрид кремния, нитрид хрома и др.); субмикронные порошки на основе фторполимеров и композиты на их основе; нанопорошки (медь, оксид алюминия, диоксид циркония и т.п.); пигменты и наполнители на основе минерального сырья и неорганических соединений; лекарственные субстанции и биологически активные вещества (аспирин, нозепам, аир, термопсис, пентоксифилин, сальбутамол). Была разработана требуемая техническая документация на технологические процессы и оборудование, проведены сертификационные испытания, более двадцати установок изготовлено как для крупных промышленных предприятий разного профиля, так и для малых инновационных предприятий и научно-производственных организаций. Проведены всесторонние исследования строения и свойств получаемых материалов, позволившие определить возможность области их практического применения и модифицирования. Организованы опытные производства порошков и товарных продуктов на их основе, обеспечена их реализация на отечественном и за рубежом рынках.

Авторами проведен поиск, апробация легитимных форм опытного высокотехнологичного производства товарных продуктов в рамках государственных научных и образовательных организаций, а это не просто в свете постоянно меняющихся в стране экономических и юридических правил. Опыт успешного производства и реализации на рынке высокотехнологичных продуктов может быть полезным для государственных научных организаций, заинтересованных в инновационной реализации своих научно-технических разработок. Важность полученного опыта ценна тем, что он российский, поскольку зарубежные рецепты организации малого инновационного предпринимательства, как правило, редко приживаются в наших условиях.

Разработанные авторами технологии решают не только технические и технологические, но и экологические и социальные проблемы. Так, производство абразивных субмикронных и микронных порошков оксида алюминия и замена ими окиси хрома решило экологическую проблему, связанную с утилизацией токсичной окиси хрома. Разработка технологий получения наноматериалов из отходов политетрафторэтилена позволяет решить экологические и экономические проблемы, имеющиеся при производстве и эксплуатации изделий из фторполимеров, а сам продукт повышает экологию и ресурсную эффективность автомобильного транспорта – одного из основных загрязнителей атмосферы современных городов. На основе порошков, получаемых электровзрывным способом, созданы фильтровальные материалы и устройства для очистки воды, превосходящие имеющиеся аналоги.

# Глава 1

## Ультрадисперсные и наноразмерные порошки

### 1.1. Особенности строения и свойств ультрадисперсных и наноразмерных порошков

Отличие свойств наноразмерных порошков по сравнению с массивными образцами проявляется по многим направлениям. Механические свойства: происходит увеличение твердости (из-за отсутствия протяженных дефектов) в сочетании с высокой (супер-) пластичностью (благодаря развитой сетке границ), увеличение предела текучести, уменьшение порога хладноломкости. Улучшение механических и эксплуатационных свойств достигается благодаря тому, что наноматериалы имеют более равномерную структуру. Для электрических свойств характерен полупроводниковый характер проводимости наночастиц металлов (из-за ограниченного числа свободных электронов). Для магнитных веществ характерен суперпарамагнетизм (при размере частиц менее 1 домена). Имеются особенности термических свойств, проявляемые в уменьшении температур: Дебая, плавления, фазовых переходов, спекания на 15 – 20 % (из-за изменения спектра фононов), при этом увеличивается теплоемкость. Варьируется электромагнитный спектр излучения и поглощения, происходит увеличение рассеяния, в большей степени реализуется эффект «черного тела». Имеет место увеличение растворимости (до 20 – 25 %) в кислотах.

В отличие от других видов наноматериалов (нанотрубок, фуллеренов, нанопор и др.) нанопорошки производятся из многих видов сырья. При этом нанопорошки, в отличие от других нанообъектов, обладают схожими и специфическими характеристиками по сравнению с исходным сырьем (специфика и схожесть – «любить и гадить одновременно»). Наиболее перспективными являются те нанопоро-



рошки, посредством которых возможно получение материалов, недоступных при использовании микронных порошков. В первую очередь это относится к материалам с оптическими, сверхпроводящими и магнитными свойствами. В отношении химического состава наиболее перспективны нанопорошки кремнезема, оксида циркония, диоксида титана, оксида железа, железа.

## **1.2. Способы получения субмикронных и наноразмерных порошков**

В настоящее время разработано и практикуется более 20 способов производства ультрадисперсных материалов [1.1 – 1.65].

Основу физических способов получения ультрадисперсных частиц составляют превращения в отсутствие химических реакций. Наиболее известные из них: газофазный синтез (испарение металла в вакууме или разреженной атмосфере инертного газа с последующей конденсацией паров); использование низкотемпературной плазмы; электрический взрыв проводников; катодное распыление (процесс разрушения отрицательного электрода в газовом разряде под действием бомбардировки положительными ионами); механическое или ультразвуковое диспергирование.

Наиболее известные из химических методов получения наноразмерных частиц следующие: синтез частиц в реакциях восстановления как в газовой, так и в конденсированных фазах; криохимический метод (получение частиц в процессе конденсации атомов при низких температурах); термическое разложение (диссоциация соединений); электрохимический метод (процесс электрокристаллизации из растворов); золь-гель (переведение раствора в коллоидное состояние и последующее отверждение).

С другой стороны, методы получения порошков, включая наноразмерные, можно разделить на две большие группы по другим признакам: основанные на диспергировании (измельчении) исходных материалов, так называемый способ «сверху-вниз» и способ, основанный на конденсации из атомарных и молекулярных образований – способ «снизу-вверх» [В.1]. Методы первой группы подразделяются в зависимости от принципов, положенных в основу процессов диспергирования: истирание; удар; взрыв; ультразвуковое воздейст-

вие; электромагнитный импульс; электроискровое или дуговое диспергирование; электрохимическая или химическая коррозия; лазерное воздействие; разрушение материала за счет последовательных теплосмен и пр. Ко второй группе относятся: разложение химических соединений; осаждение из растворов; осаждение за счет реакций в газовой фазе; конденсация паров; криохимический метод и т.д.

Особенностью большинства химических методов является их многостадийность. Так, в ходе получения порошков сложных оксидов протекают химические реакции разложения исходных веществ (солей, органических соединений, гидроксидов и т.п. термически непрочных форм), а далее осуществляется твердофазный синтез фаз заданного состава [1.1].

Используя механохимический синтез, получают нанокристаллические порошки сложных оксидов и оксидов рассеянных элементов с размером частиц 30 – 70 нм, которые, в свою очередь, состоят из блоков размером 1 – 3 нм. Известны несколько способов получения ультрадисперсных частиц и нанопорошков, основанных на испарении порошковых материалов в потоках низко- или высокотемпературной плазмы, создаваемых ВЧ-, СВЧ-нагревом или электрической дугой в вакууме при пониженном давлении инертного газа. Один из них – плазмохимический метод. Таким способом удастся получить порошки металлов, сплавов, нитридов, боридов и карбидов с размерами частиц от 10 до 1000 нм, частицы цирконата-титаната свинца для изделий из пьезокерамики. Другой вариант – конденсация наночастиц в потоке плазмы (метод Гена – Миллера). Этим способом уже произведены порошки алюминия, серебра и никеля со средним размером менее 10 нм. Наиболее традиционными являются методы осаждения ультрадисперсных частиц в процессе химических реакций в жидкостях. Они основаны на тех или иных фазовых превращениях (переохлаждение жидкости, пересыщение пара, перегрев твердых солей органических кислот, превышение предела растворимости и т.п.).

Для создания материалов из ультрадисперсных и нанопорошков используются четыре основных способа: компактирование ультрадисперсных порошков; осаждение их на подложку; кристаллизация аморфных сплавов и интенсивная пластическая деформация. В первом случае применяются такие процессы порошковой металлургии,

как прессование и спекание (в том числе – под давлением). При различных видах компактирования порошков получают наноматериалы (в основном металлы, оксиды и керамику) с относительной плотностью от 70 до 99 % и размером зерна 100 – 500 нм. Другим способом – осаждением ультрадисперсных частиц на холодную или подогретую поверхность подложки – производят пленки и покрытия. Осаждение наночастиц может происходить из паров соответствующего состава, из плазмы или коллоидных растворов. Этот метод позволяет получать пленки (главным образом металлов и полупроводников) заданной толщины с размером кристаллитов в пределах от 10 до 30 нм. Для создания нанокристаллических ферромагнитных сплавов на базе систем Fe – Cu – M – Si – B (возможны и другие варианты) сначала получают тонкие ленты аморфного металлического сплава с помощью быстрого охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана, а затем проводят отжиг – так, чтобы возникло большое число центров кристаллизации, а скорость роста самих кристаллов была низкой. Этим способом удастся получать наноструктуры с размером кластеров меди менее 1 нм. В основе метода интенсивной пластической деформации лежит формирование наноматериалов за счет использования больших деформаций сильно фрагментированной или разориентированной структуры, сохраняющей в себе остаточные признаки рекристаллизованного состояния. Для достижения необходимых деформаций материала используют различные методы (кручение под квазигидравлическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатку, всестороннюю ковку), общая сущность которых заключается в многократно производимой пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов. Процесс позволяет получать массивные образцы материала с практически беспористой структурой, что недостижимо в других случаях. Метод применяют для получения субмикрокристаллической структуры металлов (медь, железо, никель) и сплавов на основе алюминия, магния и титана.

Наиболее распространенными методами получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков являются механические методы измельчения, плазмохимический, методы конденсации из газовой фазы и коллоидно-химические методы.

### 1.2.1. Методы осаждения

Способ получения ультрадисперсных и наноразмерных частиц с помощью коллоидных растворов заключается в их синтезе из исходных реагентов раствора и прерывании реакции в определенный момент времени [1.2 – 1.6], после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое.

Частицы дисперсной фазы в коллоидных системах, или коллоидные частицы, обычно имеют размер от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  см. В газе или жидкости они свободно участвуют в интенсивном броуновском движении, равномерно заполняя весь объем дисперсионной среды. Такие свобододисперсные коллоидные системы (дымы, золи) седиментационно устойчивы – не выпадают в осадок. В процессе броуновского движения и при перемешивании коллоидные частицы сталкиваются. Если при этом не происходит укрупнения частиц вследствие их коагуляции (слипания) или коалесценции (слияния), то они являются устойчивыми. Существование агрегативно устойчивых лиофобных коллоидных растворов всегда обусловлено наличием в дисперсионной среде поверхностно-активных веществ – стабилизаторов. Эти вещества создают на поверхности частиц адсорбционно-сольватный защитный слой, препятствующий их сближению и коагуляции под влиянием близкодействующих сил молекулярного притяжения. Препятствием к сближению частиц могут быть расклинивающее давление жидкой дисперсионной среды, связанной в адсорбционном слое молекулами или ионами стабилизатора; электростатическое отталкивание одноименно заряженных ионов, адсорбированных на поверхности частиц; повышенная структурная вязкость поверхностного защитного слоя (структурно-механический барьер).

Неструктурированные коллоидные растворы, или золи, по комплексу свойств занимают промежуточное положение между крупнодисперсными системами и растворами. При ослаблении в лиофобных золях защитного действия стабилизаторов возникают структурированные коллоидные системы – гели. Гели (скоагулированные золи) – системы полимер – растворитель, характеризующиеся большими обратимыми деформациями при практически полном отсутствии вязкого течения.

Формирование дисперсной структуры сопровождается возрастанием структурной вязкости или отвердеванием первоначально жидкой системы. Структурная сетка может занимать при этом от нескольких сотых долей до нескольких десятков процентов от объема системы, а в некоторых случаях заполнять весь объем. По характеру связи между частицами различаются коагуляционные и конденсационные дисперсные системы. В коагуляционных дисперсных растворах соединение частиц осуществляется через тонкую прослойку жидкой дисперсионной среды вследствие действия слабых межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил притяжения. Такие системы обладают малой прочностью, пластичностью, некоторой эластичностью и тиксотропией, т. е. способностью самопроизвольно и обратимо восстанавливаться после механического разрушения в результате столкновения частиц в броуновском движении. Конденсационные дисперсные системы формируются в процессе выделения новой фазы из пересыщенных паров, расплавов и растворов. Мельчайшие частицы новой дисперсной фазы, возникнув в недрах гомогенной среды, увеличиваются в размерах, срастаются и образуют структурную сетку с прочными фазовыми когезионными контактами. При выделении новой фазы в виде кристаллов, которые в процессе роста срастаются или переплетаются, образуется кристаллизационная или конденсационно-кристаллизационная дисперсная система. Керамика и металлокерамика (так называемые керметы) также относятся к системам конденсационно-кристаллизационного типа.

Образование металлических или полупроводниковых кластеров возможно внутри нанореакторов, в порах молекулярного сита (цеолита). Например, полупроводниковые кластеры  $(\text{CdS})_n$  были синтезированы внутри полостей цеолитов [1.7].

Среди всех методов получения изолированных наночастиц и нанопорошков метод осаждения из коллоидных растворов обладает наиболее высокой селективностью и позволяет получать узкое распределение по размерам. Основная проблема метода связана с тем, как избежать коалесценции полученных наночастиц.

Химический синтез больших металлических кластеров с использованием коллоидных растворов подробно рассмотрен в [1.8]. Существуют различные химические приемы получения наночастиц в коллоидных растворах, однако в любом случае необходимо защитить

частицы, чтобы предотвратить их коалесценцию, для чего используют различные соединения, включая полимеры.

Гидролиз солей металлов используют для получения коллоидных частиц оксидов [1.9 – 1.11]. Например, оксиды титана, циркония, алюминия, иттрия можно получить гидролизом соответствующих хлоридов или гипохлоритов. Тонкодисперсный оксид титана получают также гидролизом титанил-сульфата с последующим прокаливанием аморфного осадка при 1000 – 1300 К. Для стабилизации коллоидных растворов во избежание коагуляции наночастиц используют полифосфаты, амины, гидроксильные ионы.

Для получения высокодисперсных порошков осадки коллоидных растворов, состоящие из агломерированных наночастиц, прокаливают при 1200 – 1500 К. Например, высокодисперсный порошок карбида кремния ( $\delta \sim 40$  нм) получают гидролизом органических солей кремния с последующим прокаливанием в аргоне при 1800 К [1.12]. Для получения высокодисперсных порошков оксидов титана и циркония довольно часто используется осаждение с помощью оксалатов.

Для получения высокодисперсных порошков из коллоидных растворов применяется также криогенная сушка. Раствор распыляется в камеру с криогенной средой и вследствие этого замерзает в виде мелких частиц. Затем давление газовой среды понижают так, чтобы оно было меньше, чем равновесное давление над замороженным растворителем, и нагревают материал при непрерывной откачке для возгонки растворителя. В результате образуются тончайшие пористые гранулы одинакового состава, прокаливанием которых получают порошки.

К методам осаждения можно отнести также предложенный авторами [1.13, 1.14] способ получения композиций из карбида вольфрама и кобальта, предназначенных для изготовления твердых сплавов. Коллоидные растворы солей вольфрама и кобальта высушивали распылением, затем полученный порошок подвергали низкотемпературному карботермическому восстановлению во взвешенном слое, благодаря чему сохранялась высокая дисперсность. Для торможения роста зерен и уменьшения растворимости карбида вольфрама в кобальте в смесь добавляли нестехиометрический карбид ванадия в количестве до 1 мас. %. В работе [1.15] показано, что каждая нано-

композитная частица WC – Co, имеющая размер примерно 75 мкм, состоит из нескольких миллионов нанокристаллических зерен WC с размером менее 50 нм, распределенных в матрице кобальта.

Золь-гель-процессы способны проходить при низких температурах и атмосферном давлении и позволяют создавать материалы, обладающие высокой степенью гомогенности (вплоть до молекулярного уровня). Принцип золь-гель-процесса для силикатных систем заключается в переходе жидкого раствора алкоксида кремния (например, тетраэтилортосиликата) в гель при гидролизе и поликонденсации, который затем в процессе нагревания превращается в порошок или тонкопленочное покрытие [1.16]. Этим методом были получены порошки диоксида циркония [1.17] с размером частиц 10 нм. Технология имеет ряд недостатков и проблем, в частности это высокая стоимость исходных материалов и большая усадка гелей при сушке и спекании.

### 1.2.2. Методы термического разложения

При термическом разложении используются сложные элементно- и металлоорганические соединения (гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты, амиды металлов), которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы. Получение высокодисперсных металлических порошков методом термического разложения различных солей подробно описано в [1.18]. Например, пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или в инертном газе при температуре 470 – 530 К получают порошки металлов со средним размером частиц 100 – 300 нм.

Вариантом пиролиза является разложение металлоорганических соединений в ударной трубе, после чего свободные атомы металла конденсируются из пересыщенного пара [1.19]. Этим способом получали тонкодисперсные порошки железа, висмута и свинца. Комбинацией термического разложения и конденсации является сверхзвуковое истечение газов из камеры в вакуум [1.19]. В этом случае тепловая энергия молекул газа трансформируется в кинетическую энергию сверхзвукового потока, а газ при расширении охлаждается и превращается в пересыщенный пар, в котором могут образовыв-

ваться кластеры, содержащие до миллиона атомов. В литературе [1.20] описано получение порошка нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  пиролизом жидкого силазана, истекающего через ультразвуковое сопло в виде аэрозоля.

Высокодисперсные порошки карбида и нитрида кремния получают пиролизом поликарбосиланов, поликарбосилоксанов и полисилтанов [1.21] при температуре примерно 1600 К. Нагрев осуществляют с помощью низкотемпературной плазмы или лазерного излучения.

Нанопорошок нитрида  $\text{AlN}$  со средним размером частиц 8 нм получали разложением в аммиаке при 900 К полиамидимида алюминия [1.22], порошок нитрида титана – разложением полититанимида. Поливинилпентаборан используется для получения карбида бора, а борсодержащие полимеры типа полиборазола и поливинилборазола предлагается использовать для получения высокодисперсных порошков нитрида бора [1.23]. Бориды переходных металлов можно получать пиролизом борогидридов при 600 – 700 К, т.е. при температуре, которая гораздо ниже обычных температур твердофазного синтеза. Например, высокодисперсные порошки бориды циркония с удельной поверхностью 40 – 125  $\text{м}^2/\text{г}$  получали термическим разложением тетраборогидрида циркония  $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$  под действием импульсного лазерного излучения [1.24].

Согласно [1.20], порошки, полученные термическим разложением мономерных и полимерных соединений, нужно дополнительно отжигать для стабилизации состава и структуры; температура отжига нитридов и боридов составляет от 900 до 1300 К, оксидов и карбидов от 1200 до 1800 К.

Существует метод получения нанопорошков, в котором термическое разложение металлоорганического прекурсора совмещено с конденсацией наночастиц на холодной поверхности в атмосфере разреженного инертного газа.

Основным недостатком термического разложения является сравнительно невысокая селективность процесса, кроме того, продукт реакции представляет собой смесь целевого продукта и других соединений. Так, при термическом разложении вольфрамсодержащей металлоорганической смеси на основе триэтаноламина и водного раствора вольфрамата аммония [1.25] конечными продуктами в по-



лучаемых спеках являлись монокарбид вольфрама WC и металлический Co в виде рыхлых конгломератов. Размеры частиц WC, оцененные с помощью электронного микроскопа, при разном содержании кобальта в спеках составляли от 0,05 до 0,5 мкм.

Распространенным методом получения высокодисперсных металлических порошков является восстановление соединений металлов (гидроксидов, хлоридов, нитратов, карбонатов) в токе водорода при температуре менее 500 К. Достоинствами этого метода являются низкое содержание примесей и узкое распределение частиц порошков по размерам. Широко применяемые в промышленности металлические катализаторы обычно получают пропиткой пористого материала (силикагеля, цеолита и т.д.) раствором гидроксида или другого соединения требуемого металла. Пропитанный носитель сушат, а затем прокачивают в токе водорода для восстановления металла. В результате в порах носителя образуются каталитически активные мелкие металлические частицы.

### 1.2.3. Плазмохимический синтез

Одним из распространенных методов получения высокодисперсных порошков ряда химических составов является плазмохимический синтез [1.26 – 1.32], осуществляемый в плазмотронах. Реагирующие вещества вводятся в струю ионизированного газа, нагретого до высокой температуры (низкотемпературная плазма). Составляющие процесс физические и химические явления протекают практически мгновенно, а быстрое охлаждение парогазовой смеси приводит к образованию высокодисперсных частиц. Основными условиями получения высокодисперсных порошков этим методом являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. В реальных условиях получение наночастиц осуществляется за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы.

При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000 – 8000 К) плазма дугового, тлеющего или сверхвысокочастотного разрядов. Характеристики получаемых порошков зависят от используемых исходных материалов, технологии синтеза и типа

плазмотрона. Частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 200 нм и более. Данный метод обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и достаточно высокую производительность. Основными недостатками плазмохимического синтеза являются низкая селективность процесса – широкий разброс частиц по размерам, а также высокое содержание примесей в порошке. К настоящему времени плазмохимическим методом получены высокодисперсные порошки нитридов титана, циркония, вольфрама, ванадия, алюминия и кремния, карбидов титана, вольфрама, кремния, оксидов алюминия и т.д. [1.33 – 1.36]. Наиболее широко плазмохимический метод применяется для синтеза нитридов переходных металлов IV и V групп.

На первом этапе плазмохимического синтеза происходит образование активных частиц в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазмотронах. Наиболее высокой мощностью и коэффициентом полезного действия обладают дуговые плазмотроны, однако получаемые в них материалы загрязнены продуктами эрозии электродов. Этого недостатка лишены СВЧ-плазмотроны. На следующем этапе происходит выделение продуктов взаимодействия.

Плазмохимические порошки карбидов металлов, бора и кремния обычно получают взаимодействием хлоридов соответствующих элементов с водородом и метаном или другими углеводородами в аргоновой высокочастотной или дуговой плазме. Взаимодействием хлоридов со смесью азота и водорода или аммиаком в низкотемпературной СВЧ-плазме получают нитриды. С помощью плазмохимического синтеза можно получать также многокомпонентные порошки, представляющие собой смеси карбида и нитрида, нитридов разных элементов и т.д.

Синтез оксидов в плазме электродугового разряда проводится путем испарения металла с последующим окислением паров или окислением частиц металла в кислородсодержащей плазме. В [1.37] описан плазмохимический синтез наночастиц оксида алюминия со средним размером 10 – 30 нм. Из результатов этой работы следует, что образование нанопорошков оксида алюминия с минимальным размером частиц достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного вдувания воздуха, за счет чего происходит быстрое снижение температуры. Интенсивное охлаж-

дение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы. Плазмохимический синтез с окислением частиц алюминия в потоке кислородсодержащей плазмы приводит к образованию более крупных частиц оксида по сравнению с окислением предварительно полученного пара металла.

Плазмохимический метод используется также для получения порошков металлов. Например, нанопорошки меди с размером частиц менее 100 нм и сравнительно узким распределением частиц по размеру получают восстановлением хлорида меди водородом в аргоновой электродуговой плазме с температурой до 1800 К.

К плазмохимическому синтезу достаточно близко примыкает газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей газовой смеси [1.38, 1.39]. Лазерный нагрев обеспечивает контролируемое однородное образование зародышей и уменьшает возможность загрязнения. Размер наночастиц уменьшается с ростом интенсивности (мощности, отнесенной к единице площади) лазерного излучения благодаря повышению температуры и скорости нагрева газов-реагентов. Авторы [1.40] получили этим методом из газовой смеси силана  $\text{SiH}_4$  и аммиака  $\text{NH}_3$  нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с размером частиц 10 – 20 нм.

#### 1.2.4. Газофазный синтез

Одним из простых способов получения субмикронных и нанопорошков является газофазный синтез. Он включает следующие процессы: испарение прекурсора при определенной температуре в вакууме или инертном газе низкого давления, массоперенос частиц к охлаждаемой поверхности (термофорез или конвективные потоки), конденсацию пара на поверхности (подложке) или вблизи от нее, десорбцию сопутствующих газовых продуктов, формирование конечной структуры нанопорошка [1.19]. Получаемые наночастицы размером меньше 20 нм обычно имеют сферическую форму, а более крупные частицы могут иметь огранку. Размер частиц зависит от скорости испарения, давления и плотности используемой инертной среды. В процессе конденсации существенную роль играют конвективные потоки газа. Метод привлекателен с точки зрения однородности конечного продукта.

Установки синтеза различаются: способом ввода испаряемого материала; подводом энергии для испарения; рабочей средой; организацией процесса конденсации; системой сбора полученного порошка. Прекурсоры испаряются из тигля или подаются в зону нагрева в виде проволоки, впрыскиваемого порошка или в струе жидкости. Подвод энергии может осуществляться непосредственным нагревом, пропусканием электрического тока, электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом токами, лазерным излучением, электронно-лучевым нагревом. Охлаждение и конденсация парогазовой смеси может происходить за счет контакта с холодной инертной атмосферой, а также расширения при ее поступлении в камеру с большим объемом. В результате быстрого расширения создается высокий градиент температуры и происходит почти мгновенная конденсация пара. Полученные конденсацией частицы находятся в постоянном броуновском движении и остаются взвешенными в газе, не осаждаясь под действием силы тяжести. Для сбора получаемых порошков используют специальные фильтры, центробежное осаждение и улавливание жидкой пленкой.

В зависимости от условий испарения металла (давление газа, расположение и температура подложки) его конденсация может происходить как в объеме, так и на поверхности реакционной камеры. Для объемных конденсатов более характерны частицы сферической формы, тогда как частицы поверхностного конденсата имеют огранку.

Газофазный синтез позволяет получать частицы размером от нескольких сотен до 2 нм. Более мелкие частицы контролируемого размера получают с помощью разделения кластеров по массе во времяпролетном масс-спектрометре.

В последние годы газофазный синтез наночастиц получил заметное развитие благодаря использованию разнообразных методов нагрева испаряемого вещества. Высокодисперсные осадки серебра и меди на стекле были получены испарением металлов в инертной атмосфере при давлении 0,01 – 0,13 Па [1.41]. Нанопорошки оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  получали испарением оксидных мишеней в атмосфере гелия [1.42], магнетронным распылением циркония в смеси аргона и кислорода [1.43], контролируемым окислением нанокристаллов иттрия [1.44]. Для получения высокодисперсных порошков

нитридов переходных металлов использовали электронно-лучевой нагрев мишеней из соответствующих металлов, испарение проводили в атмосфере азота или аммиака.

Катодное распыление происходит за счет интенсивной бомбардировки материала ионами инертного газа. Атомы и ионы, выбитые с поверхности источника материала, являющегося катодом тлеющего разряда, диффундируют через газовую среду и конденсируются в виде тонкой пленки или порошка. Этот метод характеризуется низким КПД.

Для получения нанопорошков применяются также плазменный, лазерный и дуговой способы нагрева. Авторы [1.45] получали наночастицы карбидов, оксидов и нитридов с помощью импульсного лазерного нагрева металлов в разреженной атмосфере метана (в случае карбидов), кислорода (в случае оксидов), азота или аммиака (в случае нитридов). Импульсное лазерное испарение металлов в атмосфере инертного газа (He или Ar) и газа-реагента ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ) позволяет получать смеси оксидов различных металлов, оксидно-нитридные или карбидно-нитридные смеси. Состав и размер наночастиц можно контролировать изменением давления и состава атмосферы (инертный газ и газ-реагент), мощностью лазерного импульса, температурного градиента между испаряемой мишенью и поверхностью, на которую происходит конденсация.

### 1.2.5. Метод конденсации

Метод конденсации паров в инертном газе наиболее часто используется для получения небольших количеств нанопорошков. Синтезированные этим методом порошки мало агломерируются и спекаются при сравнительно низкой температуре.

Авторы [1.46] модифицировали метод конденсации для получения керамических нанопорошков из металлоорганических прекурсоров. В использованной ими аппаратуре испарителем был трубчатый реактор, в котором прекурсор смешивался с несущим инертным газом и разлагался. Полученный непрерывный поток кластеров или наночастиц попадал из реактора в рабочую камеру и конденсировался на холодном вращающемся цилиндре. Успешное проведение процесса обеспечивалось малой концентрацией прекурсора в инертном

газе, быстрым расширением и охлаждением газового потока при выходе из реактора в рабочую камеру с низким давлением. Полученные этим способом нанопорошки по своим характеристикам (дисперсному составу, агломерируемости, температуре спекания) не отличались от нанопорошков, синтезируемых стандартным методом испарения и конденсации.

### 1.2.6. Взрывные методы

Высокие термодинамические параметры реализовываются во взрывных методах. Специфичность синтеза наночастиц ударно-волновым (детонационным) и электровзрывным методами состоит в том, что он протекает в течение нескольких микросекунд при непрерывно изменяющихся температуре и давлении, т.е. в динамических условиях, когда наиболее существенная роль принадлежит кинетике образования и роста зародышей кристаллической фазы.

Применение ударных волн создает условия как для синтеза конечного продукта, так и одновременно для его диспергирования. Детонация взрывчатых веществ, т.е. энергия взрыва, достаточно широко используется для осуществления фазовых переходов в веществах и детонационного синтеза. Детонационный синтез как быстро протекающий процесс позволяет получать высокодисперсные порошки в динамических условиях, когда важную роль приобретают кинетические процессы.

Впервые детонационный синтез алмаза был осуществлен авторами [1.47] путем ударно-волнового нагружения ромбоэдрического графита до 30 ГПа. В [1.47] не удалось установить размер алмазных частиц, из которых состояли наблюдаемые в оптический микроскоп зерна взрывного алмаза, являющиеся скоплениями (агломератами) отдельных частиц. Другой детонационный способ синтеза различных морфологических форм углерода и нанопорошков оксидов Al, Mg, Ti, Zr описан авторами [1.48]. Слой исходного вещества (высокопористая металлическая среда, химическое соединение, соль или гель гидроксида металла) подвергается ударно-волновому воздействию от контактного заряда взрывчатого вещества. В ударной волне происходит сжатие и прогрев высокопористого металла или же протекают реакции разложения исходного соединения до оксида с

последующей стабилизацией оксидных фаз. После выхода ударной волны на свободную поверхность исходного вещества материал разлетается в газовую атмосферу взрывной камеры.

Если в качестве исходного вещества используются металлы, то применяется активная кислородсодержащая среда (например,  $O_2 + N_2$ ). В этом случае на стадии разлета происходит горение металла с образованием ультрадисперсного оксида. При использовании углеродсодержащей атмосферы  $CO_2$  удалось синтезировать нанотрубки и сферические частицы углерода, а также нитевидные кристаллы  $MgO$ .

При использовании в качестве исходных материалов химических соединений применяется химически нейтральная по отношению к получаемому материалу газовая или жидкая среда. Благодаря этому происходит быстрое охлаждение вещества и стабилизируются высокотемпературные и метастабильные кристаллические модификации (например, кубическая модификация  $ZrO_2$ ).

### 1.2.7. Метод электрического взрыва проводника

По сравнению с другими методами испарения электрический взрыв проводников (ЭВП) имеет некоторое преимущество в силу прямого преобразования электрической энергии в тепловую. Кроме того, импульсный объемный нагрев позволяет достигать высоких плотностей энергии, высоких скоростей разлета и охлаждения вещества [1.49, 1.50]. ЭВП представляет собой резкое изменение физического состояния металла в результате интенсивного выделения энергии в нем при пропускании импульсного тока большой плотности [1.51]. Электровзрыв сопровождается генерацией ударных волн и создает возможность быстрого нагрева металлов со скоростью более  $1 \cdot 10^7$  К/с до высоких температур  $T > 10^4$  К. Способность электрически взрываемых проводников резко изменять свои свойства и эффективно преобразовывать первичную электрическую или магнитную энергию накопителей в другие виды энергии (тепловую, энергию излучения образующейся плазмы, энергию ударных волн и др.) нашла, в частности, применение для получения тонкодисперсных порошков. На начальной стадии электровзрыва нагрев проводника сопровождается его линейным расширением с относительно не-

большой скоростью 1 – 3 м/с. На стадии взрыва, в результате прохождения импульса тока, металл перегревается выше температуры плавления, расширение вещества взрываемого проводника происходит со скоростью километры в секунду и перегретый металл диспергируется. Давление и температура на фронте возникающей ударной волны достигают нескольких сотен мегапаскалей и порядка  $10^4$  К соответственно. В результате конденсации в потоке быстрорасширяющегося пара образуются частицы очень малых размеров. Регулируя условия взрыва, можно получать порошки с размером частиц от 100 мкм до 50 нм. Средний размер частиц убывает с ростом плотности тока и сокращением длительности импульса. Электровзрыв в инертной атмосфере позволяет получать порошки металлов и сплавов, а с помощью введения в реактор дополнительных реагентов (воздуха, смеси кислорода и инертного газа, азота, дистиллированной воды) можно получать тонкодисперсные порошки оксидов, нитридов, карбидов или их смесей. В [1.49] описаны полученные электровзрывом порошки меди в инертном газе при давлении 200 Па с максимумом распределения по размерам, соответствующим примерно 20 нм, и порошки алюминия со средним размером частиц около 50 нм. Частицы порошков металлов и сплавов, полученных электровзрывом, являются сферическими, а частицы нитридных порошков имеют огранку. Важным отличием ЭВП от других физических методов получения нанопорошков является то, что получаемые частицы слабо агломерированы.

Согласно экспериментальным данным [1.52], ультрадисперсные порошки, получаемые методом электрического взрыва проволоки, имеют очень большую избыточную энергию. Порошки алюминия со средним размером частиц 500 – 800 нм обладают избыточной энергией 100 – 200 кДж/моль, а порошки серебра со средним размером частиц порядка 120 нм имеют избыточную энергию 40 – 80 кДж/моль, что в несколько раз больше теплоты плавления массивного вещества. Такой избыток энергии не может быть обусловлен вкладом только поверхностной энергии. Обнаруженное в [1.52] накопление большой избыточной энергии полученными электровзрывом тонкодисперсными порошками полного объяснения пока не получило.

Недостаток метода ЭВП обусловлен тем, что однородность нагрева при взрыве может быть нарушена, например, с ростом диамет-



ра проводника и это, с одной стороны, ограничивает производительность метода, с другой – приводит к полидисперсности порошка.

### 1.2.8. Механическое измельчение

Самым распространенным и производительным способом получения порошков является механическое измельчение (диспергирование) твердых материалов. Измельчение также является обязательным процессом во многих технологических процессах, где требуется подготовка природного сырья и продуктов промежуточных стадий переработки.

Из всего многообразия механических измельчителей для получения субмикронных порошков применяются аппараты следующих типов: шаровые, в том числе вибрационные и планетарные мельницы; мельницы перемешивающего типа (бисерные и т.д.); высокоскоростные (коллоидные, центробежные, дисковые, аттриторы); струйные агрегаты.

Уменьшение размера частиц в бисерных мельницах перемешивающего типа происходит в результате воздействия срезывающих сил между вращающейся измельчающей средой (бисер или крупнозернистый песок) и продуктом. В суспензии, проходящей через слой интенсивнодвигающихся бисеринок, частицы твердой фазы раздавливаются и истираются. Разделение частиц по размерам проводится в совмещенном с мельницей гидрокласификаторе. Производительность бисерной мельницы по товарной эмали дисперсностью 10 – 15 мкм составляет 6 – 8 кг/ч на литр рабочего объема при удельных энергозатратах 40 – 50 кВт·ч/т [1.53].

Ударно-истирающий способ реализуется в вибрационных, планетарных мельницах. Измельчение происходит вследствие удара со скольжением измельчающих тел по материалу либо удара с поворотом дробящего тела относительно оси. Производительность вибрационных мельниц с уменьшением толщины размола падает в сотни раз [1.54]. По данным [1.53], при измельчении мягких материалов типа красителей до размера частиц  $\delta_{97} = 20$  мкм в вибрационной мельнице производительность составляет 700 – 800 кг/ч, а при измельчении до  $\delta_{97} = 1$  мкм всего 2,5 – 3 кг/ч. Удельные энергозатраты при этом составляют 8 кВт·ч/кг. Проводящиеся во многих странах

лабораторные исследования планетарных мельниц не привели пока к появлению таких мельниц для субмикронного измельчения в промышленных масштабах. Изготовление крупногабаритных планетарных мельниц является проблематичным также в связи с их высокой стоимостью и сложностью конструкции.

На уровне субмикронных частиц становятся значительными когезионные силы. Поэтому при сухом механическом измельчении при достижении определенного размера частиц устанавливается равновесие в гранулометрическом составе материала: частицы из разрушенных агломератов снова коагулируют [1.55]. Для уменьшения этого явления процессы измельчения ведутся в диспергирующей среде (жидкости или газе). Эффективным приемом улучшения качества измельчения материалов является добавление поверхностно активных веществ (ПАВ). Это позволяет избежать явления самозалечивания трещин в частицах за счет адсорбции на вновь возникающих поверхностях молекул жидкостей и ПАВ и их расклинивающего действия. Наличие адсорбирующих веществ усиливает действие разрушающих сил [1.56].

В традиционных шаровых мельницах мокрого помола получение высокодисперсных порошков возможно только путем длительного (до нескольких суток) помола. Относительно крупные частицы измельчаются до микронных и менее размеров только поэтапным путем. При этом на каждом этапе проводится уменьшение размера мельющих тел. В процессе измельчения по мере увеличения площади удельной поверхности частиц (уменьшения среднего размера частиц) повышается вязкость дисперсионной системы «жидкая среда + частицы» и соответственно существенно снижается скорость измельчения, что ведет к увеличению энергозатрат. При измельчении материалов средней прочности в шаровых мельницах мокрого помола до размера частиц менее 100 мкм удельные затраты энергии составляют 20 – 30 кВт·ч/т, а при измельчении до размера частиц менее 10 мкм – 150 кВт·ч/т и более [1.57].

Проведенные испытания показали, что тонкий размол вольфрама, карбида вольфрама, оксидов алюминия и циркония протекает значительно интенсивнее в вибрационной мельнице, чем в шаровой. Так, в шаровой мельнице удельная поверхность вольфрама после трех часов помола увеличилась с 0,1 до 0,12 м<sup>2</sup>/г, а в вибрационной за это

же время с 0,1 до 0,42 м<sup>2</sup>/г, т. е. более чем в 3 раза. В то же время для тонкого измельчения шаровые мельницы экономически оказываются более эффективными. Для вибрационной мельницы стоимость единицы массы продукта измельчения повышается с увеличением его дисперсности, однако эффективность применения вибрационных мельниц определяется соответствием между диаметрами барабана и мелющих тел, амплитудой колебаний и крупностью исходного материала. Увеличение степени дисперсности продуктов измельчения в вибрационных мельницах снижается при увеличении размеров частиц исходного материала. Прирост удельной поверхности измельчаемых материалов линейно увеличивается с увеличением частоты колебаний (до 1300 – 1400 кол./мин) и логарифма амплитуды колебаний. Следовательно, при больших частотах и меньших амплитудах интенсивность измельчения выше, чем при больших амплитудах и малых частотах. Это связано с тем, что измельчение в вибромельницах происходит за счет усталостного разрушения измельчаемого материала.

Для всех типов механических измельчителей весьма существенной является проблема загрязнения примесями из-за намола материала мелющих тел и поверхности аппаратов, несмотря на их изготовление из износостойких материалов. Так, при помоле до 100 мкм намола материала механических мельниц составляет около 1 кг/т измельченного продукта. При получении продукта с меньшей дисперсностью частиц намола примесей многократно возрастает.

Действующие при измельчении в различных мельницах силы создают напряжения, концентрирующиеся на микродефектах частиц, и превосходят среднее значение разрушающего напряжения. При достижении локального напряжения значений, превышающих предел прочности, происходит возникновение, распространение трещин и разрушение частицы. При этом только незначительная доля энергии расходуется полезно, основная её часть идет на преодоление трения между частицами, мелющими телами, поверхностями агрегатов, упругую и пластическую деформацию и, в конечном итоге, выделяется в виде тепла. В шаровой мельнице при ударах шаров на площади порядка  $10^{-3} - 10^{-5}$  см<sup>2</sup> за время  $10^{-4}$  с развиваются давление до 15 000 кгс/см<sup>2</sup> и температура до 1000 К. В силу этого про-

исходят эффекты механически активированного синтеза сложноэлементных фаз [1.57].

Механическая обработка твердых смесей приводит к измельчению и пластической деформации веществ. При этом ускоряется массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов [1.58].

В результате механического воздействия в приконтактных областях твердого вещества создается поле напряжений. Его релаксация может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, образования различных дефектов в кристаллах, возбуждения химических реакций в твердой фазе. Преимущественное направление релаксации зависит от свойств вещества, условий нагружения (мощности подведенной энергии, соотношения между давлением и сдвигом), размеров и формы частиц. По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия происходит постепенный переход от релаксации по каналу выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы. Наконец, процессом релаксации поля напряжений может быть химическая реакция, инициируемая разными механизмами. Среди таких механизмов – прямое возбуждение и разрыв связи, которые могут реализоваться в вершине трещины, локальный тепловой разогрев и др.

Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят не в течение всего времени пребывания частиц в аппарате, а только в момент соударения частиц и короткое время после него. По этой причине при механическом измельчении необходимо учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов.

Механическое воздействие является не только импульсным, но и локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и релаксирует поле напряжений. В результате механического истирания и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии

элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях мала [1.59].

При механическом истирании порошков деформация первоначально локализуется в полосах сдвига, содержащих большое число дислокаций с высокой плотностью. При достижении определенного уровня напряжений эти дислокации аннигилируют и рекомбинируют с малоугловыми границами, разделяющими отдельные зерна. На этом этапе истирания уже образуются зерна диаметром 20 – 30 нм и их количество растет по мере истирания. На следующем этапе истирания ориентация отдельных кристаллитов друг относительно друга становится случайной вследствие скольжения границ зерен [1.59].

Для измельчения и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы, средний размер получаемых порошков может составлять от 200 до 5 – 10 нм. Так, при помоле в шаровой мельнице борида  $\beta$ -FeB удалось получить порошок  $\alpha$ -FeB со средним размером кристаллитов 8 нм. Механическая обработка титаната бария в планетарной мельнице позволила получить нанокристаллический порошок со средним размером частиц 5 – 25 нм [1.58].

Механохимический синтез порошков боридов, карбидов, силицидов, оксидов, сульфидов переходных металлов был осуществлен «взрывным» методом в вибромельницах [1.58]. Инициирование быстро протекающей реакции синтеза осуществлялось механоактивацией порошков исходных компонентов (металл и углерод, бор или кремний) в течение нескольких минут. Изучение порошков карбидов бора, титана, циркония, вольфрама, полученных механохимическим синтезом в мельницах, показало, что средний размер частиц составляет 6 – 20 нм. Порошки нитридов переходных металлов с размером частиц несколько нанометров синтезированы размолотом металлических порошков в вибромельнице в атмосфере  $N_2$ .

Механическое измельчение – наиболее производительный способ получения порошков различных материалов (металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики), имеющих наномасштабный размер структурных элементов (зерна). Однако он имеет ряд существенных недостатков: намот примесей, высокая полидисперсность получаемых порошков, очень большая продолжительность процессов измельчения. При этом следует отметить, что в большинстве работ по

механическому измельчению и синтезу термин «нано» следует применять именно к размеру структурных элементов, а не самих частиц.

Эффективность процессов измельчения напрямую связана с увеличением энергонапряженности в зоне воздействия на измельчаемые частицы, причем подводимая энергия должна быть максимально сконцентрирована в локальных точках микродефектов частиц. Точечное распределение энергии наиболее эффективно происходит при ударном взаимодействии частиц, что реализуется в струйных пневматических аппаратах.

### **1.2.9. Пневматические методы**

Для получения порошков наиболее широко используются методы механического измельчения, а в области субмикронных размеров частиц – пневматические. Применение пневматических методов обусловлено рядом их преимуществ. Так, многие из указанных выше методов можно использовать лишь для ограниченного класса материалов, в основном металлов и сплавов. Например, некоторые химические методы диссоциации соединений, испарения и конденсации паров могут применяться только для получения порошков металлов. Путем электролитического осаждения металлов могут быть получены в порошкообразном виде и некоторые сплавы.

Большинство описанных выше методов характеризуются полидисперсностью получаемых порошков, что требует дополнительной операции по выделению фракций с необходимым гранулометрическим составом [1.53, 1.60, 1.61]. Кроме того, во многих технологиях получения порошков субмикронные и наноразмерные частицы на конечных стадиях процессов находятся в виде прочных агломератов, которые могут быть разрушены только путем механического диспергирования. В методах конденсации материалы получают в виде твердых и губчатых осадков, которые также необходимо дополнительно подвергать измельчению или диспергированию.

В пневматических методах для измельчения используется энергия потока [1.62, 1.63]. Размер частиц, ускоряемых высокоскоростным газовым потоком, уменьшается при их взаимных столкновениях или при ударе о твердую поверхность. Наиболее широко применяются струйные мельницы вихревого типа (струйно-вихревые мель-

ницы), мельницы со встречно направленными струями (противоточные), измельчители с псевдооживленным слоем и аппараты с недорасширенной газовой струей, затопленной в насыпном слое материала.

В вихревых мельницах газовые струи подаются под углом к радиусу зоны измельчения, ограниченной боковой и торцевой стенками мельницы, с образованием вихря с высокой скоростью вращения. При этом частицы, циркулирующие в рабочей зоне аппарата, измельчаются в основном при столкновениях друг с другом. Одновременно за счет взаимодействия двух сил (центробежной и силы сопротивления) происходит классификация частиц. Часть их под действием центробежной силы оттесняются к боковой стенке камеры измельчения и интенсивно с ней взаимодействуют. Поэтому для таких мельниц обязательным условием является, чтобы материал мельницы был тверже измельчаемого. Кроме того, внутренние поверхности должны иметь максимальную степень чистоты обработки. Совмещение процесса измельчения с вихревой классификацией частиц по размерам приводит к тому, что в таких мельницах нельзя регулировать эти два процесса (измельчение и сепарация) независимо друг от друга. В результате в струйно-вихревых мельницах измельченные частицы могут достаточно долго крутиться в вихревой камере и загрязняться, в то время как крупные частицы могут проходить вдоль боковых стенок, где нет вращения пылегазового потока, к выходному отверстию. Недостатком данного метода является и невозможность измельчения вязких и твердых материалов, что связано с относительно невысокими скоростями вращения потока в вихре. Это связано с потерей скорости струи из-за ее расширения и турбулизации, потерей энергии потока на преодоление сопротивления вращения.

Струйные противоточные мельницы и пневматические аппараты с затопленной струей и циркуляцией насыпного слоя в отличие от струйно-вихревых мельниц не имеют ограничений по твердости измельчаемых материалов. Аппараты данного типа потребляют меньше энергии, чем вихревые.

В мельницах со встречными струями частицы измельчаются за счет взаимодействия между собой, при этом превалирует ударный механизм измельчения [1.63]. Степень ударного взаимодействия за-

висит от скорости и массы частиц. Так как скорость газовой струи не может быть сколь угодно большой при уменьшении размеров частиц, в процессе измельчения может наступить момент, когда ударного взаимодействия (количества движения  $mV$ , где  $m$  – масса,  $V$  – скорость частицы) будет недостаточно для разрушения частицы. Это ограничивает минимальный размер получаемых частиц. Кроме того, разгон частиц в некоторых мельницах такого типа осуществляется в специальных каналах, где идет интенсивное взаимодействие частиц со стенками, что создает значительную проблему загрязнения порошков. Струйные противоточные мельницы обладают повышенными удельными энергозатратами по сравнению с другими пневматическими аппаратами. Это обусловлено малой вероятностью столкновения частиц, движущихся во встречных струях. Таким образом, часть подводимой на измельчение энергии безрезультатно тратится. Например, в противоточной струйной мельнице с взвешенным слоем «630 AFG» фирмы «Хосокава» при измельчении корунда до среднего размера частиц  $\delta_{50} = 4$  мкм удельные затраты воздуха составляют значительную величину – порядка  $40 \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Процесс измельчения в аппаратах псевдоожиженного слоя базируется на взаимодействии взвешенных газовым потоком частиц. При этом происходит самоизмельчение частиц, что исключает намол посторонних примесей. Непрерывный вынос измельченного материала из псевдоожиженного слоя и рецикл недоизмельченных частиц в зону измельчения позволяют получать тонкодисперсные порошки. Однако для субмикронных частиц вступают в силу физические ограничения на реализацию режима псевдоожижения [1.60]. Кроме того, малые относительные скорости обтекания мелких частиц газовым потоком обуславливают низкий КПД данного процесса.

В основе работы струйных аппаратов с затопленными струями лежит управляемое циркуляционное движение потоков «газ – твердые частицы» в замкнутых объемах с помощью газовых струй. Этот метод свободен от ограничений метода псевдоожижения для субмикронных порошков, сохраняя все его достоинства. Измельчение частиц в нем достигается за счет взаимодействия высокоскоростных недорасширенных газовых струй с плотным слоем циркулирующего материала [1.64, 1.65]. На границе «струя – насыпной слой» за счет большого градиента скоростей образуются микровихри, в которых



идут интенсивные взаимодействия между частицами, так как в этой узкой граничной зоне их относительные скорости составляют порядка 100 – 300 м/с. В то же время частицы не взаимодействуют со стенками аппарата, что практически исключает намол примесей.

Одним из наиболее эффективных способов получения порошков является совмещение процессов измельчения и классификации с одновременной возможностью управления ими независимо друг от друга. В пневматических циркуляционных аппаратах своевременное удаление частиц требуемого размера и возврат недоизмельченных частиц в рабочую зону измельчения повышает эффективность использования энергии непосредственно на измельчение. Расходуемый на измельчение поток газа одновременно используется для фракционирования порошков в регулируемых сепарационных элементах центробежного или инерционного типа.

Таким образом, для измельчения и фракционирования субмикронных и наноразмерных порошков в настоящее время наиболее перспективными являются пневматические методы с использованием встроенных сепарационных элементов центробежного или инерционного типа различной конструкции совместно с циркуляцией двухфазной среды в своих контурах. В данных аппаратах можно наиболее эффективно организовать аэродинамику пылегазового потока в зоне сепарации, что позволяет интенсифицировать процесс противоточно-центробежной сепарации частиц и регулировать границу разделения.

Большинство методов получения субмикронных, и особенно наноразмерных порошков, являются многоэтапными, так как требуется проведение дополнительных операций по диспергированию и фракционированию полученных продуктов. Например, полученные сжиганием, химическими методами, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза неорганические соединения (карбиды, нитриды, оксиды) представляют собой спеки и агломераты с размерами, превышающими субмикронные на несколько порядков. Из-за высоких прочностных характеристик данных материалов их измельчение представляет собой сложный и длительный процесс, связанный к тому же с потерей химической чистоты продукта из-за намола примесей. Все это делает получение субмикронных и нанопорошков очень дорогостоящим процессом.

### **1.3. Методы исследования строения и свойств порошковых материалов**

Возможность практического применения порошков во многом зависит от их строения и проявляемых физико-химических свойств, а потому важны их исследования. Практикуется довольно большой набор методов, используемых для изучения порошков.

В первую очередь это микроскопические исследования, дающие представления о размерах, форме частиц, образовании агломератов из частиц. Эта группа методов включает различные варианты оптической и электронной микроскопии, а также зондовую (туннельную, атомно-силовую) микроскопию. Современные методы (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и атомно-силовая микроскопия) в сочетании с компьютерной обработкой изображений позволяют получить разрешение практически на атомарном уровне [1.66 – 1.69]. Для получения количественной информации о морфологии частиц порошка используется метод исследования функции размерного распределения, основанный на рассеянии лазерного излучения частицами. Для исследования гранулометрического состава ультрадисперсных и наноразмерных порошков практикуется методика седиментационного анализа.

Метод рентгеновской дифрактометрии порошков дает количественную и качественную информацию о кристаллографическом строении частиц, наличии неупорядоченных фаз и их соотношении. Кроме того, имеется возможность использования метода для определения средних размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) нанокристаллических материалов по уширению рентгеновских дифракционных пиков.

Важным параметром является размер удельной поверхности и пористости частиц, которая определяется сорбционными методами, в частности ВЕТ-анализом. По удельной поверхности можно оценочно определить среднее значение распределения частиц. Причем именно оценочное, так как удельная поверхность зависит от множества факторов, таких как морфология частиц, наличие пор и их объем.

Методы колебательной спектроскопии (инфракрасной и рамановской) используются для определения строения порошков. Наиболее эффективны эти методы для изучения полимерных порошков, что

будет продемонстрировано в четвертой главе. В ИК-спектроскопии используются как просвечивающее, так и отраженное излучение. Полезную информацию дает метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), могущий идентифицировать валентное состояние атомов химических элементов и характер их вхождения в молекулярные структуры. Методы анализа тонкой структуры рентгеновского спектра, реализуемые при использовании синхротронного излучения, дают возможность получить информацию о характере ближайшего окружения атомов элементов. Особо важен метод при изучении аморфных систем, когда дифракционные методы не работают.

Полезны для изучения порошков методы радиоспектроскопии (электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ферромагнитного, ядерного магнитного резонансов (ЯМР)), которые дают информацию о молекулярном и атомарном строении порошков, динамике кристаллических решеток и их фрагментов. Метод ЭПР особо важен для магнитных порошков, а ЯМР эффективен применительно к полимерным материалам.

Для полимерных материалов полезен метод позитронной аннигиляции, дающий возможность исследовать внутренние поры в частицах порошка. Другой, информационно более эффективный ядерно-физический метод – ядерный гамма-резонанс (эффект Мессбауэра), он позволяет получить информацию о строении частиц порошка на атомном уровне, однако его ограничением является малое число удобных для резонанса ядер ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ). Применительно к исследованиям строения порошков с низкой упорядоченностью (аморфных, полимерных) полезен метод малоуглового нейтронного рассеяния.

Методы измерения магнитных свойств порошков очень важны при их изучении, их данные во многом определяют возможности и способ применения дисперсных и наноразмерных материалов.

Конкретное применение исследовательских методов будет продемонстрировано в последующих главах, кроме того, их детальное описание можно найти в специальной литературе. Однако можно утверждать, что ни один из множества отмеченных методов не может дать информации во всей требуемой полноте, а потому необходимо сочетание максимального числа исследовательских приемов и методов.

## Глава 2

### **Пнеumoциркуляционный метод получения и обработки порошков**

#### **2.1. Сущность пневмоциркуляционного метода**

Фундаментальные и прикладные исследования аэромеханики высококонцентрированных гетерогенных потоков, проводимые на протяжении ряда лет в Томском государственном университете [1.65, 2.1], привели к созданию нового направления в порошковой технологии, основанного на взаимодействии газовых струй с порошкообразным материалом и организации циркуляционного движения гетерогенных потоков в аппаратах (рис. 2.1). Измельчение частиц достигается за счет взаимодействия высокоскоростных недорасширенных газовых струй с насыпным слоем циркулирующего дисперсного материала. В струе за счет большого градиента скоростей образуются вихри различного масштаба, в которых идут интенсивные взаимодействия между частицами (рис. 2.1).

В результате множества соударений, в процессе многократной рециркуляции дисперсного материала в зону измельчения, происходит усталостное разрушение частиц [2.2 – 2.5]. Интенсивность измельчения определяется рабочим давлением, параметрами разгонной камеры и сопел, интенсивностью циркуляционного движения, физико-механическими свойствами исходных порошков. Как показали исследования [1.64, 2.6], профилирование сопел и установка преград заметного влияния на интенсивность измельчения не оказали, то есть определяющим является процесс самоистирания частиц. Этот вывод подтверждается и морфологией получаемых частиц. Из фотографии порошка электрокорунда на рис. 2.2 видно, что реализованный в пневматических аппаратах механизм самоизмельчения частиц в образующихся вихревых структурах приводит к их сфероидизации.



Рис. 2.1. Принципиальная схема пневмоциркуляционного аппарата и фотография потока в плоской модели аппарата

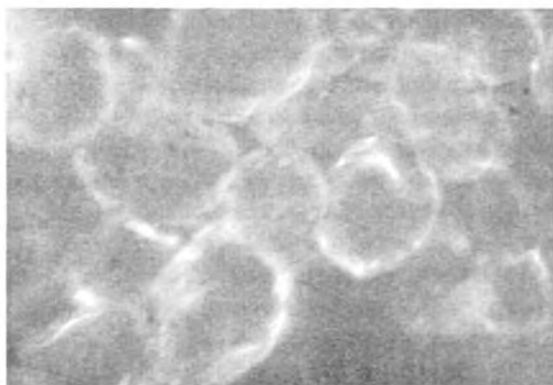


Рис. 2.2. Морфология частиц электрокорунда в результате переработки порошков пневмоциркуляционным методом

Повышение степени недорасширения струи приводит к увеличению турбулентности потока и градиента скоростей, в результате чего возрастает взаимодействие частиц и интенсивность разрушения. Однако это эффективно для крупных порошков: прирост удельной поверхности с ростом давления имеет линейный характер только для частиц  $\gg 1$  мкм. Для частиц с размерами  $\delta \sim 1$  мкм и меньше зави-

симость имеет асимптотический характер. Объясняется это тем, что для сжатого газа (т.е. с большой плотностью) у субмикронных частиц превалирует движение по линиям тока, что уменьшает вероятность их прямого ударного взаимодействия. Кроме того, с уменьшением размеров частиц уменьшается и удельный импульс их ударного взаимодействия. Но для частиц 5 – 10 мкм увеличение степени недорасширения струи приводит к их разрушению с образованием частиц широкого спектра по форме и размерам.

С помощью центральной трубы, расположенной над рабочим соплом, регулируется концентрация материала в зоне измельчения, исходя из параметров измельчаемого материала (размера частиц, плотности, текучести слоя). Циркуляционная труба гарантирует многократный проход через зону измельчения всего материала.

Математическая модель двух- или многофазной недорасширенной струи основывается на гипотезе о взаимопроникающем движении двух или более сплошных сред – собственно газа и «газа» частиц. Полная система уравнений такой модели чрезвычайно сложна для решения. Поэтому единственно приемлемым путем представляется экспериментальное исследование с применением аппарата математического планирования.

Были проведены исследования влияния двух параметров на процесс тонкого измельчения. Первый параметр – степень недорасширения газовой струи  $n = P_c / P_a$ , где  $P_c$  – давление на срезе сопла,  $P_a$  – давление окружающей среды. Предполагается, что  $n$  напрямую связано с интенсивностью генерируемой турбулентности за счет возникновения высокоградиентных газодинамических структур (волны сжатия и разрежения, регулярные макровихри). Второй варьируемый параметр  $D$  – отношение расстояния между срезом сопла и нижним срезом транспортной трубы к диаметру этой трубы, характеризует величину объема зоны взаимодействия высокоинтенсивного турбулентного поля с частицами инжестируемого в эту зону материала.

В качестве основного элемента экспериментальной установки использовался пневмоциркуляционный аппарат диаметром 600 мм, высотой 800 мм, с центральной транспортной трубой диаметром 50 мм, с блоком воздушно-центробежной сепарации и системами контроля и регулирования режимно-геометрических параметров.

В результате расчетно-теоретических и предварительных экспериментальных исследований были выбраны интервалы варьирования определяющих факторов для проведения двухфакторного эксперимента второго порядка. Определяемым параметром является прирост удельной поверхности измельчаемого порошка  $\Delta S_{уд}$ . В результате обработки матрицы планирования получена эмпирическая зависимость процесса измельчения

$$\Delta S_{уд} = 10,57 + 5,03 \cdot n + 9,48(1/D) - 1,46(1/D)^2.$$

Используя полученную эмпирическую зависимость, можно исследовать зависимость изменения прироста удельной поверхности от параметра недорасширения струи и расстояния между соплом и нижним срезом трубы. В параметрическом виде указанные зависимости представлены на рис. 2.3 и 2.4.

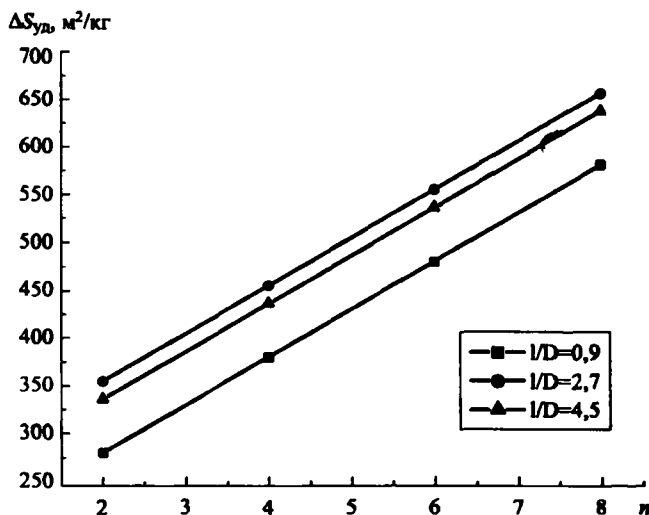


Рис. 2.3. Зависимость прироста удельной поверхности измельчаемого порошка от степени недорасширения газовой струи

Возрастание  $\Delta S_{уд}$  объясняется тем, что повышение степени недорасширения и, следовательно, повышение энергии струи приводит к увеличению турбулентности потока и градиента скоростей, в ре-

зультате чего частицы взаимодействуют между собой с большими скоростями, что приводит к более «глубокому» их разрушению. Поэтому частицы, проходя через активную зону (см. рис. 2.1), испытывают возрастающее силовое взаимодействие между собой и подвергаются большому числу циклов взаимодействий. При возрастании  $n$  интенсивность измельчения будет повышаться.

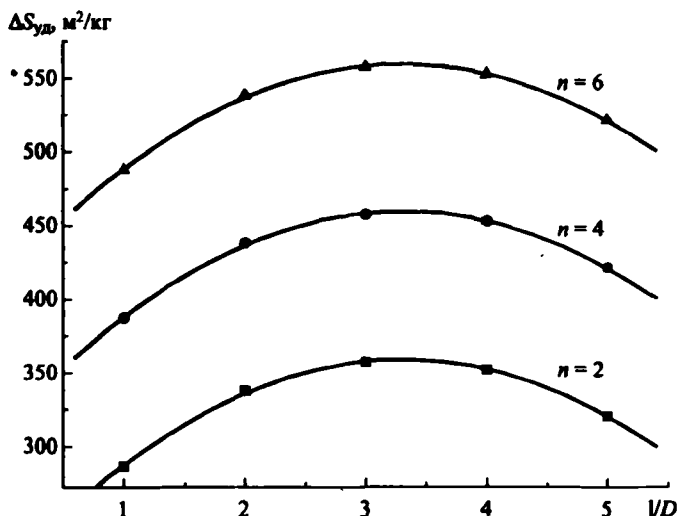


Рис. 2.4. Зависимость прироста удельной поверхности измельчаемого порошка от параметра  $V/D$

Изменение прироста удельной поверхности от  $V/D$  носит нелинейный характер. В точке  $V/D = 3,24$  имеется максимум. Значение координаты данной точки близко по величине соответствующей максимальной концентрации дисперсного материала в транспортной трубе пневмоциркуляционного аппарата. Такой экстремальный характер поведения имеет объяснение. При поднятии трубы вверх увеличивается площадь кольцевого сечения, через которое порошковый материал поступает в зону взаимодействия с газовой струей. Увеличивается интенсивность взаимодействия частиц, но до определенного предела. Далее происходит снижение эффективности процесса



измельчения, что связано, скорее всего, с тем, что увеличение площади кольцевого сечения при поднятии трубы приводит к чрезмерному поступлению порошкового материала в зону струи и ее «задавливаю». Это ведет к уменьшению зоны взаимодействия.

Проведенные исследования показали, что существенное влияние на характеристики пневматического измельчения оказывают физико-механические свойства материалов. Так, например, измельчение и диспергирование сильно агрегированного карбида вольфрама при малой степени недорасширенности струи ( $n < 4$ ) практически не происходило. Измельчение становилось существенным только при  $n > 8$ . Это объясняется тем, что сила взаимодействия частиц определяется величиной их ускорения, которое прямо пропорционально скоростному напору газа  $\rho_{\text{газ}} v_{\text{газ}}^2 / 2$  и обратно пропорционально плотности  $\rho_r$  и характерному размеру частиц  $\delta_s$ . То есть для материалов с большей плотностью частицы при одинаковых параметрах газового потока получают меньшее ускорение. Как известно, при истечении из непрофилированного сопла недорасширенной струи скорость газа остается неизменной и ограниченной скоростью звука  $v_{\text{газ}} = \text{const} \sim 300$  м/с, поэтому увеличение ускорения частиц возможно только за счет единственного параметра – плотности сжатого газа. Действительно, эксперименты показывают, что такие материалы, как тальк и микроальцит, успешно измельчаются уже при малых значениях степени недорасширения струи ( $n = 1,5$ ). Применение высокоэнергетических газовых струй с высокой степенью недорасширения позволило провести измельчение и диспергирование агрегатов карбида вольфрама (исходный средний размер частиц  $\delta_{s0} = 5,2$  мкм) до характерного размера составляющих зерен  $\sim 0,4$  мкм.

Высокая чистота конечного продукта при измельчении твердых и сверхтвердых материалов (карбидов, нитридов, оксидов некоторых металлов) также объясняется доминированием взаимодействия частиц между собой (самоистирания), а не с рабочими поверхностями. При диспергировании такого высокопрочного и абразивного материала, как оксид бериллия, был определен намот посторонних примесей, возникающих при взаимодействии порошка с деталями оборудования (табл. 2.1). Разница в начальном и конечном содержании примесных элементов составляет сотые и тысячные доли процента, что лежит в пределах ошибки измерений.

Таблица 2.1

Содержание примесей в исходном и переработанном оксиде бериллия

Элемент	Начальное содержание, %	Конечное содержание, %
B	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$
Si	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
Mn	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
Mg	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Cr	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$
Ni	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
Al	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Cu	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
Zn	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
Ca	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$
Ag	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Li	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Na	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$

Одним из элементов пневмоциркуляционной установки является лопастной ротационный сепаратор конического типа, через который проходит рабочий газ, содержащий частицы дисперсного материала. Ротор создает циркуляционный поток типа циклонного, в котором осуществляется первичное разделение частиц по размерам. Основными характеристиками любого процесса классификации частиц по крупности являются производительность, граница разделения и эффективность классификации. Для воздушно-центробежных сепарационных элементов производительность будет определяться расходом несущей среды через аппарат и максимально допустимой (без падения эффективности разделения) расходной концентрацией частиц материала в несущей среде. Влияние основных рабочих и конструктивных параметров на граничный размер разделения может быть рассмотрено из анализа упрощенной модели движения одиночной частицы в закрученном несущем потоке. Уравнение, описывающее это движение, после соответствующих преобразований можно записать в виде

$$\delta_{\text{гр}}^2 = \frac{V_r \cdot R}{V_{\text{ф}}^2} \cdot \frac{18\rho_f v}{\rho_m}, \quad (2.1)$$

где  $\delta_{\text{гр}}$  – граничный диаметр частицы;  $\rho_m$ ,  $\rho_f$  – плотности частицы и

несущей среды;  $R$  – радиус окружности, на которой вращается частица с окружной скоростью  $V_\phi$ ;  $V_r$  – скорость течения несущей среды относительно частицы в радиальном направлении;  $\nu$  – кинематическая вязкость несущей среды.

Так как изменения вязкости газа незначительны, при классификации конкретного материала с заданной плотностью комплекс  $18\rho_f\nu/\rho_m = \text{const}$ . Следовательно, для выполнения равенства центробежных и аэродинамических сил для частиц заданного граничного размера необходимо, чтобы во всем объеме разделения выполнялось условие

$$\frac{V_r \cdot R}{V_\phi^2} = \text{const} . \quad (2.2)$$

Основными режимными параметрами, определяющими аэродинамику сепарационного элемента, являются угловая скорость вращения ротора  $\omega$ , объемный расход несущей среды через зону сепарации  $q = q_1 + q_2$  и среднеинтегральная окружная скорость потока на входе  $V_0$ .

Организация оптимального движения пылегазового потока в зоне сепарации является одним из основных факторов, обеспечивающих высокие характеристики фракционирования. Управление движением гетерогенной среды, высокий уровень центробежных сил в роторном сепарационном элементе позволяют создать аэродинамику пылегазового потока, обеспечивающую максимальную эффективность классификации. На основе теоретических и экспериментальных исследований был рассчитан и сконструирован лопастной ротационный сепаратор с техническими параметрами, обеспечивающими границу разделения частиц до 0,5 мкм. Кривые разделения порошковых материалов в лопастном ротационном сепараторе по границам 0,5 мкм и 0,9 мкм представлены на рис. 2.5.

Была проведена эмпирическая оценка относительного рециркуляционного расхода внутри свободного объема аппарата ( $N_1 = Q_{\text{рец}}/V_{\text{своб}}$ ). В результате установлено, что с увеличением скорости вращения ротора число циркуляций массы загрузки, необходимое для получения 70 % выхода фракции, уменьшается. Таким образом, с увеличением скорости вращения ротора необходимость в многократной рециркуляции всей массы загрузки значительно снижается.

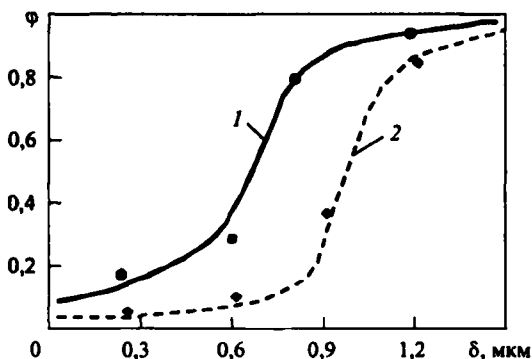


Рис. 2.5. Кривые разделения порошковых материалов в лопастном ротационном сепараторе: кр. 1 – граница разделения частиц 0,5 мкм, кр. 2 – граница разделения частиц 0,9 мкм

Реализованное циркуляционное движение гетерогенных потоков в пневматических аппаратах обеспечивает совмещение процессов измельчения и сепарации с одновременной возможностью управления ими независимо друг от друга. Использование встроенных и внешних сепарационных элементов совместно с циркуляцией двухфазной среды позволяет эффективно организовывать аэродинамику пылегазового потока в зоне сепарации для интенсификации процесса противоточно-центробежной сепарации частиц и регулирования границы разделения. В пневматических циркуляционных аппаратах своевременное удаление частиц требуемого размера и возврат недоизмельченных частиц в рабочую зону повышает эффективность использования энергии непосредственно на измельчение.

Основным преимуществом метода является возможность получения с высокой производительностью тонкодисперсных фракций порошков при сохранении их исходной чистоты. К примеру, противоточные струйные мельницы с взвешенным слоем (FBJM) «AFG Alpine», ведущего мирового производителя «Hosokawa micron», позволяют измельчать и классифицировать до размера частиц 1 мкм, при этом ограничиваются лишь материалами средней и малой твердости.

## 2.2. Математическое моделирование процессов разрушения материалов пневмоциркуляционным методом

Принципиальным отличием предложенного метода от других известных пневматических способов измельчения является непрерывный вывод из зоны измельчения готовых фракций и многократная рециркуляция неизмельченного материала. При этом обеспечивается возможность многократного силового взаимодействия частиц материала между собой, что, в конце концов, приводит к их разрушению. Для выяснения основных закономерностей интенсивного разрушения микрочастиц при их ударном взаимодействии была создана математическая модель [2.2 – 2.5].

Неоднородная пористая среда рассматривается как двухкомпонентный материал, состоящий из твердой фазы – матрицы и включений – пор. Относительно геометрических характеристик пор предполагается, что их форма близка к сферической, а функция распределения по размерам такова, что они могут быть охарактеризованы общим для всего ансамбля пор характерным размером  $a_0$ . Удельный объем пористой среды  $v$  представляется в виде суммы удельного объема матрицы  $v_m$ , удельного объема пор  $v_p$  и удельного объема  $v_t$ , образующегося при раскрытии трещин:  $v = v_m + v_p + v_t$ . Пористость материала характеризуется относительным объемом пустот  $\xi = \xi_p + \xi_t$  либо параметром  $\alpha = v/v_m$ , которые связаны зависимостью  $\alpha = 1/(1 - \xi)$ . Здесь  $\xi_p = v_p/v$ ,  $\xi_t = v_t/v$  – относительные объемы пор и трещин.

Система уравнений, описывающих движение пористой упруго-пластической среды, имеет вид [2.7]

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0, \quad \frac{d}{dt} \int_V \rho u dV = \int_S \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} dS, \quad \frac{d}{dt} \int_V \rho E dV = \int_S \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u} dS,$$

$$p = \frac{\rho_0}{\alpha} \left[ \gamma_0 \varepsilon + \frac{c_0^2 (1 - \gamma_0 \eta / 2) \eta}{(1 - S_0 \eta)^2} \right], \quad \varepsilon = \frac{\mathbf{s}^J}{2\mu} + \lambda s, \quad \mathbf{s} \cdot \mathbf{s} = \frac{2}{3} \sigma_T^2, \quad (2.3)$$

где  $t$  – время;  $V$  – объем интегрирования;  $S$  – его поверхность;  $\mathbf{n}$  –

единичный вектор внешней нормали;  $\rho$  – плотность;  $\sigma = -p\mathbf{g} + \mathbf{s}$  – тензор напряжений;  $\mathbf{s}$  – его девиатор;  $p$  – давление;  $\mathbf{g}$  – метрический тензор;  $\mathbf{u}$  – вектор скорости;  $E = \varepsilon + \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}/2$  – удельная полная энергия;  $\varepsilon$  – удельная внутренняя энергия;  $\mathbf{e} = \mathbf{d} - (\mathbf{d} \cdot \mathbf{g})\mathbf{g}/3$  – девиатор тензора скоростей деформаций;  $\mathbf{d} = (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)/2$  – тензор скоростей деформаций;  $\mathbf{s}^J = \dot{\mathbf{s}} + \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{s}$  – производная девиатора тензора напряжений в смысле Яуманна – Нолла;

$$\mu = \mu_0 (1 - \xi) \left[ 1 - (6\rho_0 c_0^2 + 12\mu_0) \xi / (9\rho_0 c_0^2 + 8\mu_0) \right],$$

$\sigma_T$  – эффективные модуль сдвига и предел текучести; для неразрушенного материала  $\sigma_T = \frac{\sigma_s}{\alpha}$ , для сыпучей среды;  $\sigma_T = Y_0/\alpha + k\rho$ ;  $\boldsymbol{\omega} = (\nabla \mathbf{u}^T - \nabla \mathbf{u})/2$  – тензор вихря;  $\rho_0, \gamma_0, c_0, \mu_0, Y_0, k, S_0$  – константы материала матрицы;  $\eta = 1 - \rho_0 v/\alpha$ . Параметр  $\lambda$  исключается с помощью условия текучести.

Для замыкания системы (2.3) необходимы уравнения, описывающие изменение параметра  $\alpha$  при растяжении и сжатии.

Разрушение хрупких керамических материалов происходит главным образом в связи с возникновением и ростом микротрещин. Максимальное упругое полураскрытие монетообразной трещины под действием растягивающего напряжения, перпендикулярного плоскости трещины, определяется соотношением [2.8].

$$\delta = -\frac{2(1-v)}{\pi\mu_0} R p_m,$$

где  $v$  – коэффициент Пуассона,  $R$  – радиус трещины,  $p_m = \alpha p$  – давление в материале матрицы. Предполагая, что при раскрытии трещины ее берега образуют эллипсоид вращения с полуосями  $\delta$ ,  $R$ ,  $R$ , найдем объем трещины

$$V_T = -\frac{8(1-v)}{3\mu_0} R^3 \alpha p. \quad (2.4)$$

Если в процессе нагружения не происходит образования новых трещин, а деформирование материала сопровождается ростом изна-

чально существующих с характерным размером  $R$ , тогда из (2.4) следует

$$\xi_t = -\frac{8(1-\nu)}{3\mu_0} N_0 R^3 \alpha p. \quad (2.5)$$

Здесь  $\dot{N}_0$  – число трещин в единице объема.

Считая, что до момента фрагментирования поврежденного трещинами материала объем пор остается неизменным и равен  $\xi_0$ , получим

$$\xi_t = \xi - \xi_0 = \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0 \alpha}. \quad (2.6)$$

Подставляя (2.6) в (2.5), окончательно имеем

$$p = -\frac{3\mu_0(\alpha - \alpha_0)}{8(1-\nu)N_0\alpha_0R^3\alpha^2}. \quad (2.7)$$

Из уравнения (2.7) вытекает, что с увеличением радиуса трещины рост несплошностей облегчается.

Рост трещин определяется уравнением

$$\dot{R}/R = F_1 + F_2, \quad (2.8)$$

где

$$F_1 = \begin{cases} (\alpha s_i - s_*)/\eta_1 & \text{при } \alpha s_i > s_*, \\ 0 & \text{при } \alpha s_i \leq s_*; \end{cases}$$

$$F_2 = \begin{cases} (|\alpha p| - p_*)/\eta_2 & \text{при } p < 0 \wedge |\alpha p| > p_*, \\ 0 & \text{при } p \geq 0 \vee |\alpha p| \leq p_*; \end{cases}$$

$$s_i = \sqrt{\frac{3}{2} s \cdot s}; \quad s_* = s_0(1 - R/R_*); \quad p_* = p_0(1 - R/R_*); \quad R_* = \beta/\sqrt[3]{N_0};$$

$s_0, p_0, \eta_1, \eta_2, \beta$  – константы материала.

Критерием полной фрагментации является равенство  $R = R_*$ .

При расчете ударно-волнового уплотнения разрушенной пористой керамики реальная среда, представленная твердыми частицами, между которыми действуют силы сухого трения, и пустотами, моде-

лируется сферической частицей радиуса  $b_0$  из материала, удовлетворяющего условию Мора – Кулона, в центре которой находится сферическая пора радиуса  $a_0$ . Тогда из решения задачи о деформировании поры под действием изотропного напряжения можно получить кинетическое уравнение для расчета уплотнения гранулированного материала:

$$Y_0 \tau^2 Q(\alpha, \dot{\alpha}, \ddot{\alpha}) = \alpha p + \frac{Y_0}{k} \left[ 1 - \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^{\frac{2k}{3-2k}} \right], \quad (2.9)$$

где

$$\tau^2 = \frac{\rho_0 a_0^2}{3(\alpha_0 - 1)^{2/3} Y_0},$$

$$Q(\alpha, \dot{\alpha}, \ddot{\alpha}) = \frac{3-2k}{3+4k} \frac{\ddot{\alpha}}{\alpha^{1/3}} \left[ 1 - \left( \frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^{\frac{3+4k}{3(3-2k)}} \right] - \\ - \frac{3-2k}{3(6-k)} \frac{\dot{\alpha}^2}{\alpha^{4/3}} \left[ 1 - \left( \frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^{\frac{2(6-k)}{3(3-2k)}} \right].$$

В рамках изложенной выше модели среды проведено изучение напряженно-деформированного состояния в микрочастицах и выявление механизмов разрушения при их ударном взаимодействии. Динамическое разрушение, реализующееся при ударном взаимодействии твердых тел, принципиально отличается от квазистатического. Во-первых, если при статическом нагружении происходит рост одной или нескольких магистральных трещин, то ударное нагружение сопровождается одновременным зарождением и развитием в локализованных объемах, находящихся под действием растягивающих напряжений, большого числа микропор, микротрещин. Во-вторых, в динамических процессах время является такой же важной характеристикой, как напряжение и деформация. Разрушение при динамическом нагружении не является критическим событием мгновенной потери сплошности при достижении определенной нагрузки (предела прочности согласно статическим критериям). Необходимо некоторое время, за которое макропараметры напряженного и деформированного состояния, достигшие критического уровня, действуя на



структуру материала, накапливают в ней изменения (дислокации, микропоры, микротрещины), в результате которых материал постепенно разрыхляется, его несущая способность падает и, наконец, наступает разрушение.

При соударении микрочастиц по обе стороны от поверхности контакта распространяются ударные волны, за которыми устанавливается область постоянного течения. Если интенсивность касательных напряжений за фронтом ударных волн превышает пороговый уровень, то в результате этого происходит рост микротрещин (разрушение сдвигом или сколом).

Ударный фронт в частице-ударнике, достигнув ее тыльной свободной поверхности, отражается в ударно-сжатый материал в виде волны упругой разгрузки, понижающей уровень сжимающих напряжений до нулевого значения. В определенный момент времени ударная волна в частице-мишени также достигает свободной поверхности. Взаимодействие этих волн приводит к образованию растягивающих напряжений и росту микротрещин. Под действием растягивающих напряжений происходит их раскрытие, что приводит к релаксации растягивающих напряжений. На этом этапе процесса ударного взаимодействия микрочастиц реализуется отрывной (откольный) механизм разрушения.

Взаимодействие двух встречных ударных волн, образующихся при отражении волн разгрузок от торцевых свободных поверхностей, происходит в области их контактной поверхности. За их фронтами устанавливается область постоянного течения, в которой вновь возобновляется процесс роста микротрещин по сдвиговому механизму (разрушение сколом).

Последующие моменты времени процесса ударного взаимодействия микрочастиц характеризуются выходом ударных волн на торцевые свободные поверхности частицы-ударника и частицы-мишени, образованием в процессе отражения их волн упругой разгрузки и взаимодействием этих волн, приводящим к возникновению растягивающих напряжений и росту микротрещин.

В рамках модели разрушения хрупкой среды [2.7] проведено изучение напряженно-деформированного состояния в микрочастицах и выявлены механизмы разрушения при их ударном взаимодействии. Для анализа процесса разрушения частиц рассматриваются два пре-

дельных случая. Первый – торцевой удар, когда соударяющиеся частицы имеют цилиндрическую форму. При этом полагается, что отношение линейного размера частицы к ее диаметру много меньше единицы. Такое допущение позволяет пренебречь влиянием боковых волн разгрузки на процессы деформирования и разрушения частиц и проводить решение задачи в рамках одноосного деформированного состояния, что значительно упрощает анализ ударноволновых явлений. Второй – соударение сферических частиц с жесткой стенкой по нормали, что соответствует встречному соударению частиц с уменьшенной в два раза скоростью. В этом случае на процесс разрушения частиц существенное влияние оказывает их форма.

В первом случае рассматриваются три варианта соударяющихся частиц при сохранении отношения размера частицы-ударника к размеру частицы-мишени  $h_1/h_2 = 0,4$ : I –  $h_1 = 100$  мкм,  $h_2 = 250$  мкм; II –  $h_1 = 1$  см,  $h_2 = 2,5$  см; III –  $h_1 = 1$  мм,  $h_2 = 2,5$  мм. Расчеты проведены в одномерной постановке методом Уилкинса.

Решение задач проведено для частиц из керамики при следующих значениях констант:  $\rho_0 = 3,66$  г/см<sup>3</sup>;  $c_0 = 0,66$  см/мкс;  $S_0 = 0,88$ ;  $\gamma_0 = 1,94$ ;  $\sigma_s = 4$  ГПа;  $\mu_0 = 32$  ГПа;  $\alpha_0 = 1,0706$ ;  $s_0 = 2,6$  ГПа;  $p_0 = 0,38$  ГПа;  $\eta_1 = 0,75$  ГПа;  $\eta_2 = 0,1$  ГПа;  $Y_0 = 0,15838$  ГПа;  $k = 0,75$ ;  $N_0 = 64 \cdot 10^7$  см<sup>-3</sup>;  $R_0 = 2,5$  мкм;  $R_s = 11,6$  мкм. Параметры модели разрушения подбирались по известной экспериментальной зависимости откольной прочности от амплитуды ударной волны [2.8].

На рис. 2.6 представлены результаты численных расчетов процесса соударения данных частиц со скоростью 300 м/с: слева – распределение относительного объема пустот  $\xi$  (%) в материале мишени от координаты (см), справа – зависимость напряжения (ГПа) от времени (мкс) в плоскости откола. По ним можно судить о характере разрушения материала.

При соударении частиц (рис. 2.6, верхний ряд) по обе стороны от поверхности контакта распространяются ударные волны, за которыми устанавливается область постоянного течения с параметрами: напряжение  $\sigma_1 = 4,4$  ГПа, массовая скорость  $u = 150$  м/с. Интенсивность касательных напряжений за фронтом ударных волн превышает пороговый уровень, в результате чего происходит рост микротрещин (разрушение сдвигом или сколом).

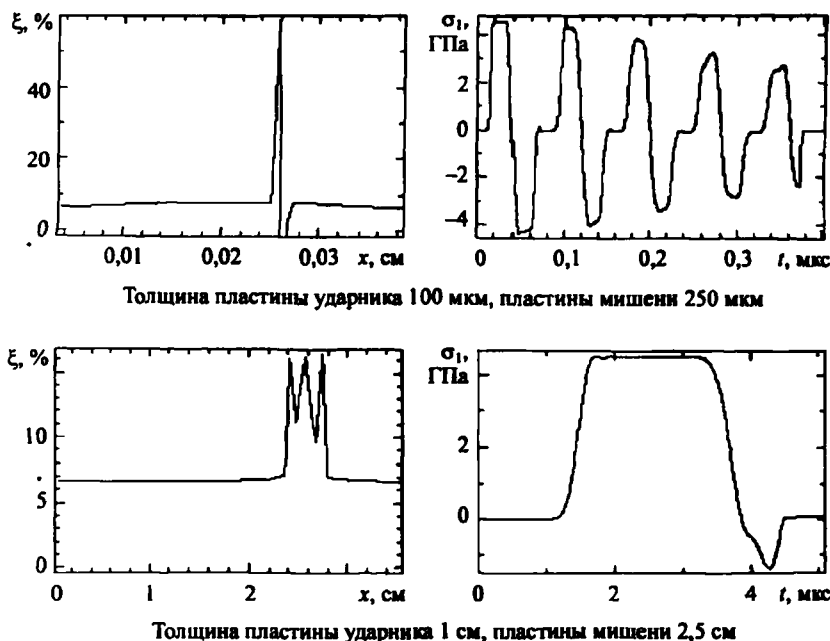


Рис. 2.6. Распределение относительного объема пустот по мишени на момент окончания расчета (слева) и зависимость напряжения от времени в сечении откола (справа). Скорость удара 300 м/с

В момент времени 0,011 мкс ударный фронт в частице-ударнике, достигнув ее тыльной свободной поверхности, отражается в ударно-сжатый материал в виде волны упругой разгрузки, понижающей уровень сжимающих напряжений до нулевого значения. При 0,025 мкс ударная волна в частице-мишени также достигает свободной поверхности. Встреча волн разгрузки, распространяющихся от торцевых свободных поверхностей частиц, происходит в частице-мишени на расстоянии 120 мкм от поверхности контакта при 0,035 мкс. Взаимодействие этих волн приводит к образованию растягивающих напряжений ( $\sigma_1 = -4,4$  ГПа) и росту микротрещин. Под действием растягивающих напряжений происходит их раскрытие, что приводит к релаксации растягивающих напряжений. На этом

этапе процесса ударного взаимодействия микрочастиц реализуется отрывной (откольный) механизм разрушения.

Волна разгрузки, распространяющаяся от тыльной свободной поверхности частицы-ударника, достигнув свободной торцевой поверхности частицы-мишени при 0,056 мкс, отражается в материал в виде упругой волны сжатия. За ее фронтом уровень растягивающих напряжений повышается до нулевого значения и рост микротрещин прекращается. При 0,075 мкс на торцевую свободную поверхность частицы-ударника выходит волна разгрузки, распространяющаяся от свободной торцевой поверхности частицы-мишени. Взаимодействие двух встречных ударных волн, образующихся при отражении волн разгрузок от торцевых свободных поверхностей, происходит при 0,08 мкс в области контактной поверхности. За их фронтами устанавливается область постоянного течения с параметрами:  $\sigma_1 = 4,2$  ГПа и  $u = 145$  м/с, в которой возобновляется процесс роста микротрещин по сдвиговому механизму (разрушение сколом). Последующие моменты времени процесса ударного взаимодействия микрочастиц характеризуются выходом ударных волн на торцевые свободные поверхности частицы-ударника и частицы-мишени образованием в процессе отражения их волн упругой разгрузки и взаимодействием этих волн, приводящим к возникновению растягивающих напряжений и росту микротрещин. Разрушение частицы-мишени происходит при 0,38 мкс на расстоянии примерно 160 мкм от поверхности контакта. Частица-мишень распадается на две поврежденные микротрещинами частицы. Толщина отделившейся частицы равна примерно 100 мкм.

Описанный выше процесс ударно-волнового разрушения микрочастиц хорошо прослеживается по эпюре напряжений  $\sigma_1$ , приведенной в плоскости на расстоянии 160 мкм от поверхности контакта. По ней можно судить об истории нагружения материала в области разрушения. Через 0,02 мкс после соударения частиц в данное сечение пришла ударная волна, распространяющаяся по частице-мишени, в результате чего уровень сжимающих напряжений достигает величины 4,45 ГПа. Нагрузка, в результате которой происходил рост микророст по сдвиговому механизму, продолжалась примерно 0,02 мкс.

Затем в течение примерно такого же промежутка времени материал подвергся воздействию растягивающих напряжений ( $\sigma_1 = -4,2$  ГПа), возникающих в материале при взаимодействии двух встречных волн упругой разгрузки, распространяющихся от торцевых свободных поверхностей частиц. Рост микротрещин на этом промежутке времени происходит по отрывному механизму.

Приходящая со стороны торцевой свободной поверхности частицы-мишени ударная волна повышает уровень растягивающих напряжений до нулевого значения, и рост микротрещин прекращается. На протяжении примерно 0,03 мкс материал был разгружен, затем вновь в это сечение пришла ударная волна, но со стороны торцевой тыльной поверхности частицы-ударника, повысив уровень сжимающих напряжений до  $\sigma_1 = 4,2$  ГПа и возобновив процесс роста микротрещин по сдвиговому механизму, продолжающийся 0,015 мкс. Материалу в данном сечении пришлось испытать пять описанных выше циклов нагружения, прежде чем длина микротрещин достигла критического значения и произошло разрушение. При каждом цикле происходила релаксация как сжимающих, так и растягивающих напряжений. На последнем цикле нагружения сжимающие напряжения составили 2,8 ГПа, а растягивающие  $-2,4$  ГПа.

Области материала, поврежденные трещинами, хорошо прослеживаются по распределению относительного объема пустот в частицах ударника и мишени. У поверхности откола размеры трещин близки к критическому. Вторичное столкновение частицы-ударника и образующихся в процессе удара частиц мишени с другими частицами приведет к дроблению первых при достаточно низких скоростях удара.

Процесс первичного дробления частиц сильно зависит от размера соударяющихся частиц. На рис. 2.6 (нижний ряд) приведены данные расчета соударения соударяющихся пластин. На нем представлена эпюра напряжений  $\sigma_1$  в плоскости откола, расположенной на расстоянии 1,3 см от поверхности контакта. Разрушение произошло при взаимодействии встречных волн разгрузки, распространяющихся от свободных поверхностей ударника и мишени. В области постоянного течения ( $\sigma_1 = 4,4$  ГПа) материал находился порядка 2 мкс, что по-

звонило развиваться разрушению по сдвиговому механизму. Поэтому растягивающим напряжениям в сечении откола достаточно было достичь лишь величины 1,2 ГПа и действовать в течение 0,3 мкс, чтобы разрушение произошло по отрывному типу.

Уменьшение геометрических размеров соударяющихся частиц на порядок (рис. 2.7) привело к тому, что в области постоянного течения материал в плоскости откола находился порядка 0,24 мкс. В результате этого трещины проросли на меньшую величину, что повлекло увеличение растягивающих усилий до  $\sigma_1 = -4$  ГПа, которые действовали 0,13 мкс.

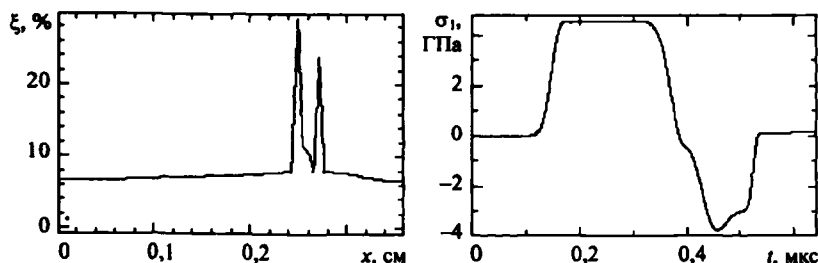


Рис. 2.7. Распределение относительного объема пустот по мишени на момент окончания расчета (слева) и зависимость напряжения от времени в сечении откола (справа). Скорость удара 300 м/с, толщина пластины ударника 1 мм, пластины мишени 2,5 мм

Как показывают рис. 2.6 и 2.7, процесс первичного дробления частиц зависит от размера соударяющихся частиц: чем меньше размер частицы, тем труднее ее разрушить. По-видимому, существует предельный размер частицы, при котором дробление ее ударным нагружением невозможно.

Ниже приведены результаты соударения частиц при  $h_1 = 1$  мм,  $h_2 = 2,5$  мм при скорости удара 150 м/с (рис. 2.8) и 30 м/с (рис. 2.9).

В первом случае разрушение частиц происходит только по откольному типу. Дробление началось лишь через 1 мкс после соударения частиц. В плоскости откола материал пришлось испытать 11 циклов нагружения. При скорости удара 30 м/с разрушения не наблюдается (рис. 2.9). Для данных размеров частиц эта скорость является предельной.

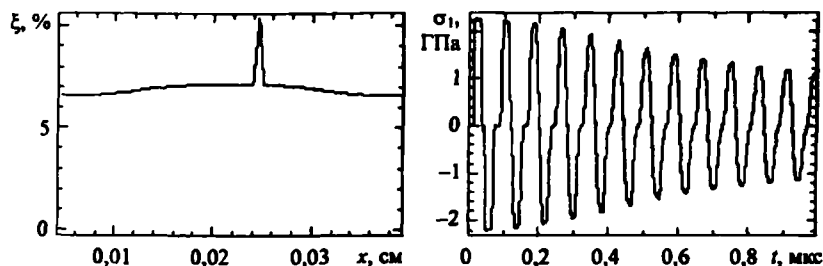


Рис. 2.8. Распределение относительного объема пустот по мишени на момент окончания расчета (слева) и зависимость напряжения от времени в сечении откола (справа). Скорость удара 150 м/с, толщина пластины ударника 100 мкм, пластины мишени 250 мкм

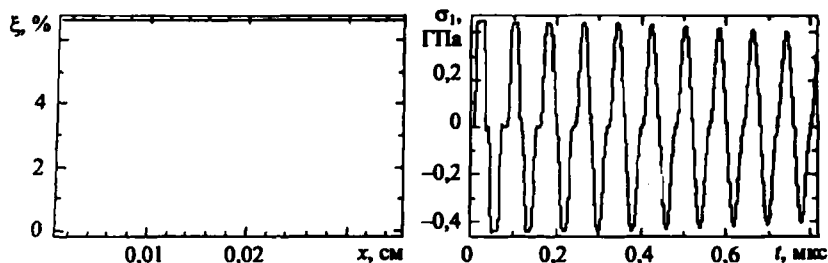


Рис. 2.9. Распределение относительного объема пустот по мишени на момент окончания расчета (слева) и зависимость напряжения от времени в сечении откола (справа). Скорость удара 30 м/с, толщина пластины ударника 100 мкм, пластины мишени 250 мкм

На рис. 2.10 приведены данные расчета ударного взаимодействия изначально поврежденных частиц со скоростью 100 м/с. Полагалось, что характерный размер трещин после первого ударного взаимодействия достиг 50 % от критического значения. В данном случае разрушение происходит как по сдвиговому, так и отрывному механизмам. Однако в сечении откола материалу все же необходимо выдержать 11 циклов нагружения. Разрушение происходит примерно через 0,85 мкс после удара.

Для выявления масштабного эффекта рассмотренного выше ударноволнового механизма разрушения моделируется процесс соударения сферических частиц трех диаметров 0,1 мм, 1 мм и 10 мм с

жесткой стенкой со скоростью 100 и 300 м/с. Это соответствует встречному соударению по нормали двух одинаковых по массе и размеру частиц, имеющих скорости 50 и 150 м/с соответственно. Расчеты проведены в полной пространственной постановке методом конечных элементов.

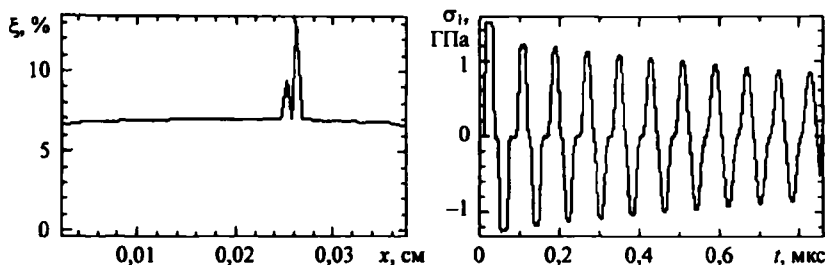


Рис. 2.10. Распределение относительного объема пустот по мишени на момент окончания расчета (слева) и зависимость напряжения от времени в сечении откола (справа). Скорость удара 100 м/с, толщина пластины ударника 100 мкм, пластины мишени 250 мкм

Волновая картина, наблюдаемая при ударе сферической частицы по жесткой стенке, существенно отличается от волновой картины при торцевом ударе цилиндрическим элементом. В начальный момент времени шар касается стенки лишь в одной точке. По мере деформирования сферического элемента площадь контактной поверхности увеличивается и в шаре формируется ударная волна, реализуется сложное напряженно-деформированное состояние.

Анализ результатов показывает, что частица диаметром 0,1 мм при данных скоростях соударения не разрушается. В частице диаметром 1 мм отмечается частичное разрушение при скорости 300 м/с. При диаметре частицы 10 мм наблюдается частичное разрушение при скорости 100 м/с и полное разрушение при скорости 300 м/с. Хронограмма разрушения частицы диаметром 10 мм при скорости соударения 300 м/с приведена на рис. 2.11 в виде изометрических проекций половины частицы.

Моделируется также многократное соударение (до четырех раз) неразрушенных или частично поврежденных частиц. Частица диаметром 0,1 мм при четырехкратном соударении с жесткой стенкой



со скоростью 300 м/с разрушается только наполовину объема. Частица диаметром 1 мм при этой же скорости разрушается практически полностью уже при повторном соударении. На рис. 2.12 приведены конфигурации частицы диаметром 1 мм при первом и втором соударении с жесткой стенкой со скоростью 300 м/с до момента времени 44 мкс. В более поздние моменты времени разрушение частицы существенно больше.

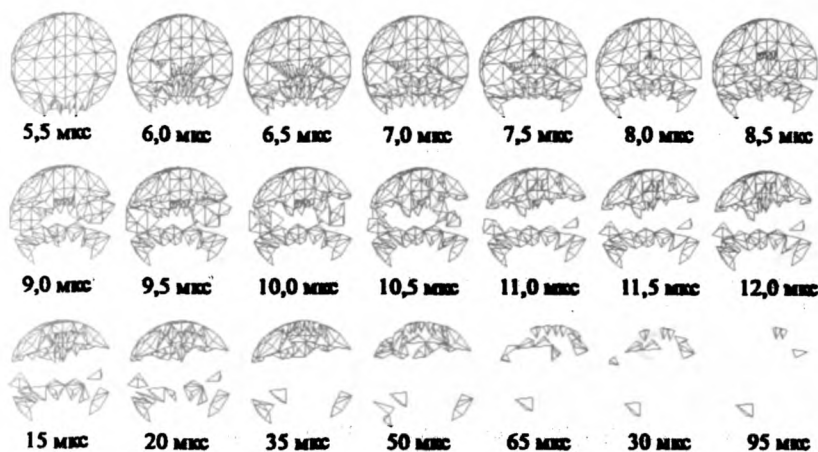


Рис. 2.11. Хронограмма модели разрушения частицы при соударениях



Рис. 2.12. Хронограмма разрушения частицы диаметром 1 мм при первом (0,5 мкс; 16 мкс) и повторном соударении с жесткой стенкой со скоростью 300 м/с

Таким образом, чем меньше характерный размер частицы, тем большая скорость удара необходима для ее разрушения. Это связано с тем, что интенсивность формирующейся волны сжатия в частице большего размера выше, а следовательно, и порождаемые ею волны разгрузки, которые и приводят к фрагментации частицы, имеют

также большую интенсивность. Кроме того, время действия нагрузок существенно увеличивается с увеличением размера частицы. В результате этого период роста микротрещины удлиняется, что позволяет им прорасти до критической величины.

Моделирование многократного соударения или частично поврежденных частиц на основе процессов деформирования и разрушения при высокоскоростном соударении показало, что чем меньше размер частицы, тем большее число циклов соударений необходимо для ее разрушения. В то же время с уменьшением размеров частиц увеличивается соответственно их численная концентрация, что приводит к увеличению вероятности столкновений. Таким образом, результаты моделирования подтвердили, что эффективное сверхтонкое измельчение широкого класса материалов в пневматических аппаратах обусловлено многократным увеличением числа соударений частиц за счет организации циркуляционного движения дисперсного материала.

### 2.3. Особенности получения порошков пневмоциркуляционным методом

Пневмоциркуляционным методом были получены нанопорошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\delta_{50} \approx 30$  нм по удельной поверхности). Измерения гранулометрического состава порошков проведены на лазерных счетчиках частиц «Malvern Mastersizer», приборах определения удельной поверхности БЭТ-методом, с помощью электронной и оптической микроскопии. Результаты измерений и микрофотографии одного из порошков представлены на рис. 2.13.

Для создания керамикометаллических покрытий, устойчивых к химическим реагентам, наработаны партии порошков диоксида циркония,  $\text{ZrO}_2$  ( $\delta_{50} = 160$  нм). Кроме того, были получены различные фракции диборида циркония для ФГУП «Сибирский химический комбинат». Порошки применяются для создания керамических пластин в качестве выгорающих абсорбентов, используемых в атомной промышленности при производстве тепловыделяющих элементов. Применение материала повышает эффективность работы атомного реактора.

Пневмоциркуляционный метод получения и переработки субмикронных и наноразмерных порошков с успехом используется как на стадии подготовки исходной шихты для синтеза тугоплавких со-

единений (нитрида кремния, карбида кремния, нитрида алюминия и др.), так и на стадии финишного измельчения, диспергирования и фракционирования синтезированных материалов. В качестве примера на рис. 2.14 приведен гранулометрический состав порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и микрофотографии частиц.

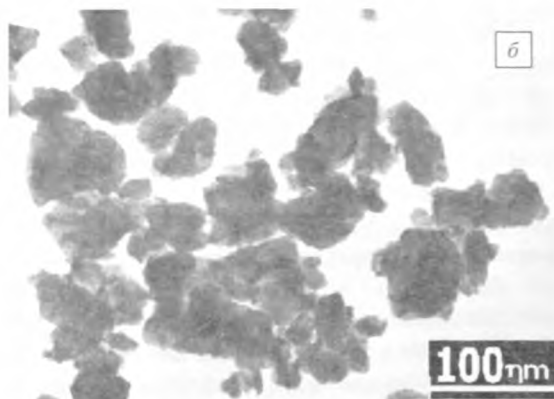
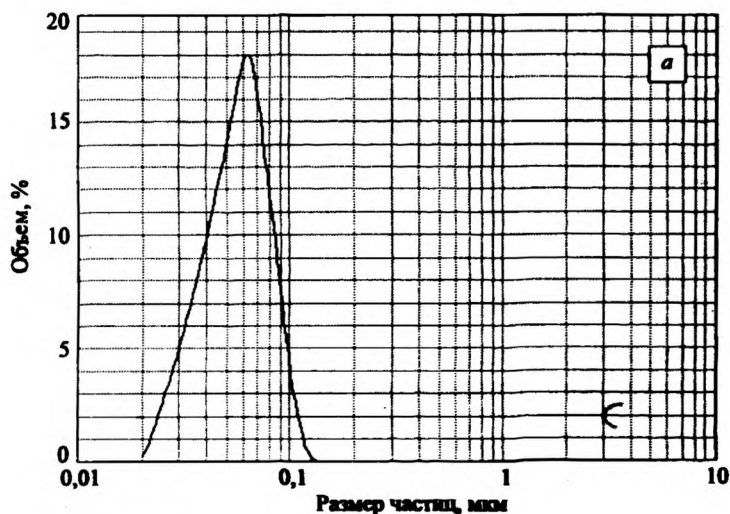


Рис. 2.13. Гранулометрический состав (а) и микрофотографии нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б)

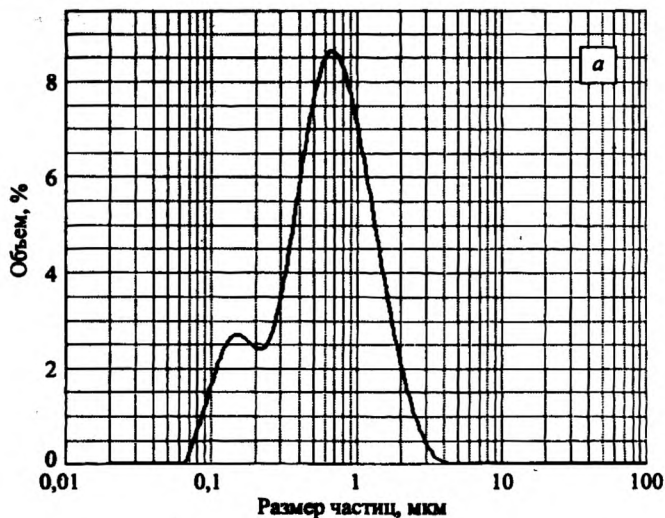


Рис. 2.14. Гранулометрический состав (а) и микрофотографии (б) порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\delta_{50} = 620 \text{ нм}$ )

Переработка пневмоциркуляционным методом позволила получить нормированные фракции различных материалов, в том числе металлов (Cu, Al и др.). Отделение крупных частиц и дезагломерация позволила получить фракцию меди, представленную на рис 2.15.

Исходный порошок меди включал в себя частицы с размером до 5 – 10 мкм и состоял из агломератов размером до 20 мкм, тогда как частицы порошка, полученного в результате обработки, имеют размеры порядка 100 нм.

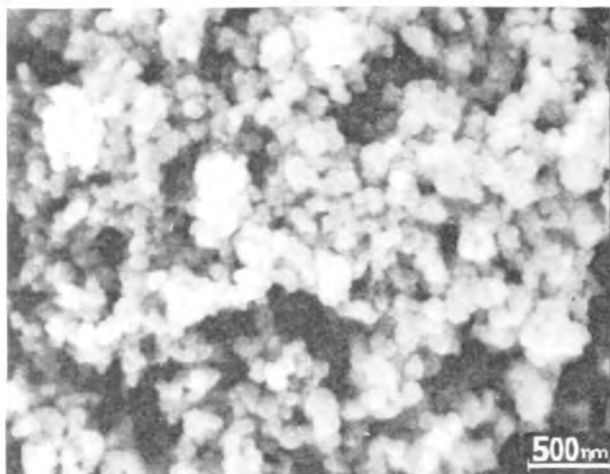


Рис. 2.15. Микрофотографический образ нанопорошка меди ( $\delta_{50} \approx 100$  нм)

Особый объект обработки представляют собой порошки ферритов  $[(\text{Zn}+\text{Fe}+\text{Mn})\text{O}_2]$ , полученные плазмохимическим методом и используемые в радиоэлектронике. Они состоят на 80 – 90 % из агломератов субмикронных и микронных частиц и на 10 – 20 % из сферических частиц Fe размером от 2,5 до 25 мкм. В силу сильных когезионных взаимодействий субмикронных порошков, а также магнитных свойств материала, в процессе обработки потребовалась непрерывная активация движения насыпного слоя. Осуществление активации специальными средствами позволило провести селективное измельчение, в результате чего выделены фракции с требуемыми магнитными свойствами.

Факторами, существенно улучшающими качество порошков, являются их активация и узкое фракционирование. Особенностью

пневмоциркуляционного метода является совмещение процессов активации и фракционирования, обеспечивающее получение порошков с особыми свойствами. Использование пневмоциркуляционного оборудования из выпускаемых промышленно порошков алюминия АСД-4 и АСД-6 выделены субмикронные фракции – АПЦ (алюминий пневмоциркуляционный). Сравнение характеристик полученных различными методами порошков алюминия «А1-999», АСД-4, ПАП-1, электровзрывного «Алекс», «Плазменный» и АПЦ показало, что содержание алюминия в порошке АПЦ существенно выше, чем у других протестированных порошков. Тестирование при температуре порядка 1000 °С выявило, что максимальной активностью также обладает порошок АПЦ. Порошки АПЦ (рис. 2.16) состоят из близких по размеру частиц сферической формы и не содержат агломератов и частиц пластинчатого типа, что актуально для многих технологических процессов.

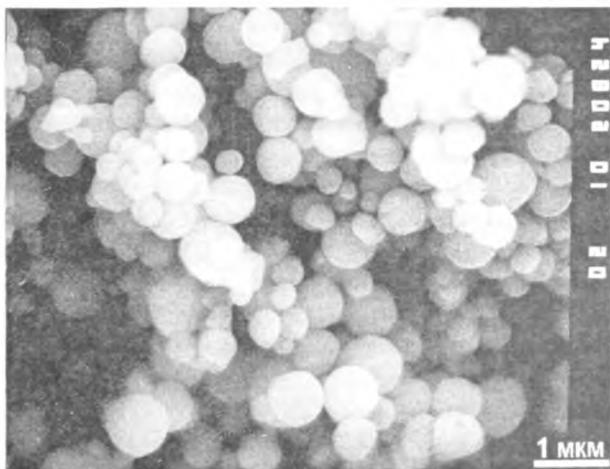


Рис. 2.16. Субмикронный порошок алюминия АПЦ, после обработки и фракционирования

Эксперименты по сжиганию пористых композитных моноблочных топлив в условиях замкнутого объема показали, что включение

в их состав порошка АПЦ дает возможность увеличить скорость горения (более чем в 5 раз) за счет изменения структуры пор и характера адгезионных связей [2.12 – 2.16]. Наряду с этим происходит существенное понижение давления срыва горения в конвективный режим, что важно в практическом отношении.

Как отмечалось, пневматический циркуляционный метод позволяет реализовать в одном аппарате несколько технологических процессов переработки порошков (тонкое измельчение, фракционирование, смешивание, сушка). В отличие от других устройств, смешивание различных по гранулометрическому составу и фазовому состоянию компонентов в пневмоциркуляционных аппаратах осуществляется как на морфологическом уровне (слои, агрегаты частиц) за счет оптимизации времени пребывания частиц в циркуляционном контуре, так и на микроуровне – за счет диспергирования компонентов в газовых струях. Интенсивность процесса смешения в пневмоциркуляционных установках определяется характером конвективного переноса – функцией распределения времени пребывания частиц в насыпном слое за цикл –  $f(t_{\max}/t_{\min})$ , где  $t_{\max}/t_{\min}$  – отношение максимального времени пребывания частиц в насыпном слое к минимальному. Установлено, что максимальная эффективность процесса в аппаратах достигается при  $t_{\max}/t_{\min} = 2,2 - 2,4$ . Распределение скоростей и траектории реперных частиц регистрировались с помощью индуктивных и емкостных датчиков. На рис. 2.17 показаны изменения концентрации ключевого, наименьшего по весовому составу компонента, в зависимости от количества циркуляций, необходимых для достижения заданного коэффициента неоднородности ( $V_c = 5\%$ ), где

$$V_c = \frac{100}{\bar{c}} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}, \%$$

На основе совмещенных процессов смешивания и диспергирования была разработана технология получения высокооднородных композиций с малыми добавками, примененная, например, для получения композиционного лекарственного препарата на базе бензоата натрия и сальбутамола при соотношении масс 98:2 и коэффициенте неоднородности  $V_c = 2,7\%$ .

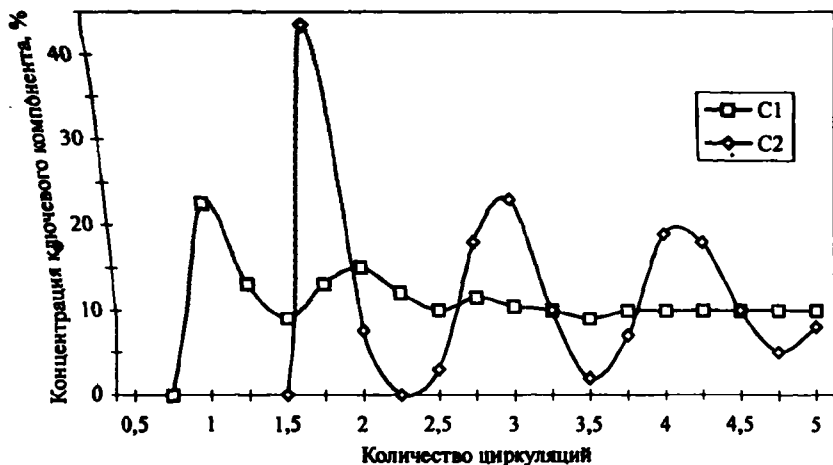


Рис. 2.17. Изменение концентрации ключевого компонента в зависимости от количества циркуляций

Для многих технологических процессов требуются порошковые материалы со строго определенным влагосодержанием. Проведенные исследования процессов сушки различных материалов в пневматических циркуляционных установках показали, что процесс сушки в них имеет ряд положительных особенностей: 1. Эффективность конвективного тепло- и массопереноса увеличивается за счет создаваемой на разгонном участке большой разности скоростей газа и частиц. 2. Необходимая поверхность контакта сушильного агента и агента сушки обеспечивается регулируемой расходной концентрацией. 3. Возможно применение высоких температур теплоносителя, так как время контакта мало, а поверхность контакта велика. 4. Достижение малого конечного влагосодержания материала (до 0,1 мас. %) за счет постоянного обновления сушильного агента. 5. Принцип действия аппарата позволяет вести сушку в переменном режиме, что снижает энергозатраты.

Разработан процесс и оборудование для мягкой сушки материалов, склонных к термодеструкции. При этом за счет охлаждения газа при его расширении и интенсивном теплоотборе при обтекании частиц исключается их термодеструкция. Это позволяет измельчать не-



которые высокомолекулярные соединения и органические лекарственные субстанции: полиэтилен, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, нозепам, пентоксифиллин и др. [2.17, 2.18]. Получены положительные результаты по применению пневматического метода для грануляции порошковых материалов.

Была осуществлена попытка обработки на пневмоциркуляционном оборудовании фторполимерных порошков марки ФОРУМ и получения композитных материалов на основе фторполимеров. Более подробно это исследование рассмотрено в четвертой главе,

Гранулометрический состав некоторых полученных пневмоциркуляционным методом порошков приведен в табл. 2.2. Анализ размеров частиц порошков выполнен методами оптической («Olympus BX51») и электронной («JEM-100CX2») микроскопии, лазерной дифракции на частицах («Malvern Mastersizer 2000») и измерения удельной поверхности методом БЭТ («TriStar 3000»). Проведены исследования полученных с использованием порошковых технологий покрытий [1.66 – 1.69].

Таблица 2.2

**Гранулометрический состав  
полученных пневмоциркуляционным методом порошков**

Название	Исходный фракционный состав	Получаемый фракционный состав и способ его определения
1	2	3
$Al_2O_3$	$\delta_{90}=60$ мкм	$\delta_{50}=70$ нм, $\delta_{90}=150$ нм, $S_{уд}=122$ м <sup>2</sup> /г
SiC	$\delta_{90}=16$ мкм	$\delta_{50}=210$ нм, $\delta_{90}=620$ нм, $S_{уд}=15,7$ м <sup>2</sup> /г
WC	$\delta_{90}=15$ мкм	$\delta_{50}=150$ нм, $\delta_{90}=970$ нм, $S_{уд}=3$ м <sup>2</sup> /г
TiWC	$\delta_{90}=10$ мкм	$\delta_{50}=210$ нм, $\delta_{90}=440$ нм, $S_{уд}=11,7$ м <sup>2</sup> /г
$Si_3N_4$	$\delta_{90}=15$ мкм	$\delta_{50}=610$ нм, $\delta_{90}=1160$ нм, $S_{уд}=10,2$ м <sup>2</sup> /г
BeO	$S_{уд}=0,7$ м <sup>2</sup> /г	$S_{уд}=1,2$ м <sup>2</sup> /г
ZrO <sub>2</sub>	$\delta_{97}=12$ мкм	$\delta_{50}=220$ нм, $\delta_{90}=870$ нм, $S_{уд}=23,4$ м <sup>2</sup> /г
ZnO	$\delta_{97}=7$ мкм	$\delta_{50}=340$ нм, $\delta_{90}=1000$ нм
Алюминий	АСД-4 $\delta_{97}=36$	$\delta_{50}=350$ нм, $\delta_{90}=660$ нм, $S_{уд}=4,4$ м <sup>2</sup> /г
Медь	$\delta_{97}=150$	$\delta_{50}=400$ нм, $\delta_{90}=800$ нм, $S_{уд}=6,2$ м <sup>2</sup> /г
Кремний	$\delta_{97}<500$	$\delta_{50}=700$ нм, $\delta_{90}=1000$ нм, $S_{уд}=4,47$ м <sup>2</sup> /г
Ферриты	$\delta_{97}<20$	$200$ нм $\leq \delta_{90} \leq 500$ нм
Аспирин		$\delta_{85}=200$ мкм
Нозепам, циннаризин		$\delta_{85}=5$ мкм
Аминоамид		$\delta_{85}=15$ мкм

Продолжение табл. 2.2

1	2	3
Лентоксифиллин		$\delta_{85} = 5 \text{ мкм}$
Азалепптин		$\delta_{85} = 160 \text{ мкм}$
Сальбутамол		$\delta_{97} = 2 \text{ мкм}$
Полиэтилен порошковый		$\delta_{97} < 150 \text{ мкм}$
ПВХ-смолы, карбамидные смолы	$\delta_{97} < 500 \text{ мкм}$	$\delta_{97} < 10 \text{ мкм}$
Порошок фторопласта	$\delta_{97} < 10 \text{ мкм}$	$\delta_{97} = 740 \text{ нм}$

## 2.4. Технология производства некоторых ультрадисперсных порошков пневмоциркуляционным методом

### Технология производства абразивных субмикронных и микропорошков

Разработана технология производства абразивных субмикронных и микропорошков, реализованная на специально созданном малом инновационном предприятии ООО «Научно-производственное объединение “Мипор”» (г. Томск). С 1998 года выпускаются и реализуются на подшипниковые предприятия России партии супертонких нормированных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки «АМПЭК», предназначенные для изготовления абразивных инструментов, а также для непосредственной обработки поверхностей изделий, шлифования подшипников и других деталей различного назначения. Впервые в мире в промышленном масштабе выпускаются порошки с размером частиц меньше 100 нм по удельной поверхности (табл. 2.2), полученные физико-механическими методами. Схема технологического комплекса для производства абразивных субмикронных порошков представлена на рис. 2.18.

Реализованный в ПЦА механизм измельчения уменьшает общее количество дефектов в частицах и способствует формированию у них гексагональной формы, благодаря чему ресурс работы порошков в 1,5 – 2 раза превышает ресурс порошков, полученных гидрокласификацией.

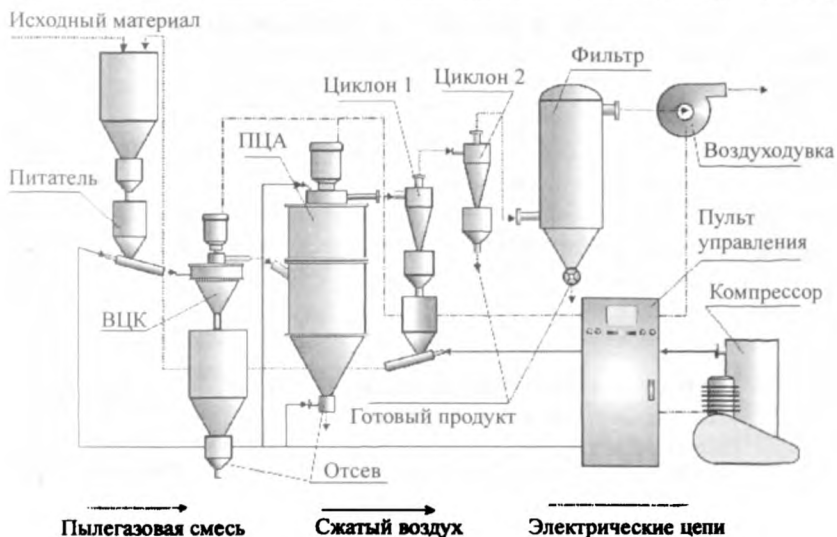


Рис. 2.18. Схема технологического комплекса производства нормированных по размеру абразивных субмикронных порошков

На рис. 2.19 приведены микрофотографии абразивных порошков оксида алюминия одного дисперсного состава, полученные пневмоциркуляционным методом и гидроклассификацией. Видна существенная разница в морфологии частиц.

Пневмоциркуляционный метод обеспечивает реализацию в одной технологической линии при различных режимах ряд операций: измельчение, фракционирование, смешивание, сушку, микрокапсулирование порошков. При этом некоторые процессы, например «измельчение – фракционирование – сушка» или «измельчение – смешивание» могут проводиться в одной установке одновременно.

По принципу действия из механических способов получения порошков наиболее близки установки псевдоожиженного слоя (мельницы FBJM), производимые лидером в области порошковой технологии «Hosokawa micron group» (Япония). Наряду с преимуществами этих установок, свойственными также и пневмоциркуляционному методу, они не позволяют получать узкие фракции и достичь соответствующих показателей предлагаемого метода по производитель-

ности и эффективности производства порошков в субмикронной области размеров частиц.

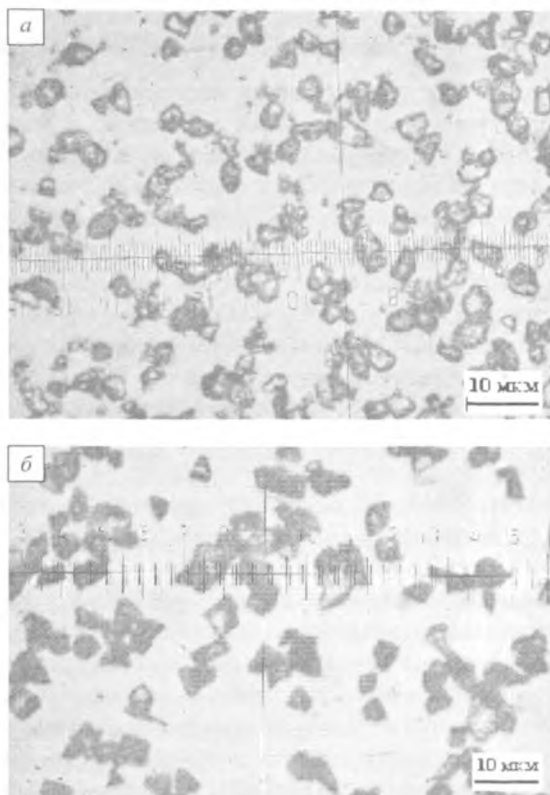


Рис. 2.19. Фотографии порошка АМПЭК-М7 производства ООО «НПО «Мипор» (а) и порошка М7 (Китай), полученного гидроклассификацией (б)

Нормированные порошки АМПЭК также характеризуются более высоким содержанием основной (или рабочей) фракции, т.е. фракции с размерами частиц, необходимыми для конкретной технологической операции. Снижение числа частиц крупнее основной фракции, в сочетании с отсутствием сильно выступающих острых кромок

у частиц, приводит к резкому снижению риска возникновения при шлифовании необратимых дефектов на поверхности обрабатываемых деталей и многократно уменьшает количество брака.

### ***Синтез тугоплавких материалов из субмикронных порошков***

Очень сложно без использования наноразмерных структур создать керамические конструкционные материалы с высокой вязкостью разрушения, с ограниченным разбросом значений прочности и с обеспечением долговременной их стабильности и надежности, особенно при эксплуатации при высоких температурах и механических нагрузках.

Нестехиометрические соединения типа карбидов и нитридов переходных металлов – одни из наиболее трудных объектов для получения в нанокристаллическом виде. Синтез порошков тугоплавких неорганических соединений осуществляется: прямым взаимодействием химических элементов; восстановлением оксидов в печах сопротивления или индукционных печах; в потоке плазмы; методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС); синтезом в газовой фазе. Из вышеперечисленных способов по своей технологичности, простоте аппаратного оформления, энергетическим соображениям (используется экзотермическое тепло реакции компонентов) выгодно отличается метод СВС. Но у него существует ряд проблем: трудность получения материалов с заданным фазовым составом, что связано с нерегулируемостью температурного поля в зоне реакции; узкий круг синтезируемых материалов, что обусловлено условием экзотермичности компонентов синтеза; большая материалоемкость реакторов синтеза и трудности, связанные с эксплуатацией оборудования под высоким давлением (от 5 МПа и выше); загрязнение посторонними примесями порошков синтезированных материалов на финишной стадии процесса синтеза (стадия измельчения и фракционирования).

Перечисленные выше проблемы в значительной степени решаются при использовании пневмоциркуляционного метода как на стадии подготовки исходной шихты для СВС-реакции, так и на стадии финишного измельчения, диспергирования и фракционирования синтезированных материалов [2.19 – 2.22]. Возможностью получения чистых субмикронных порошков ряда неорганических соединений

(нитрид кремния, нитрид алюминия и др.) обладает комплексная технология (рис. 2.20).

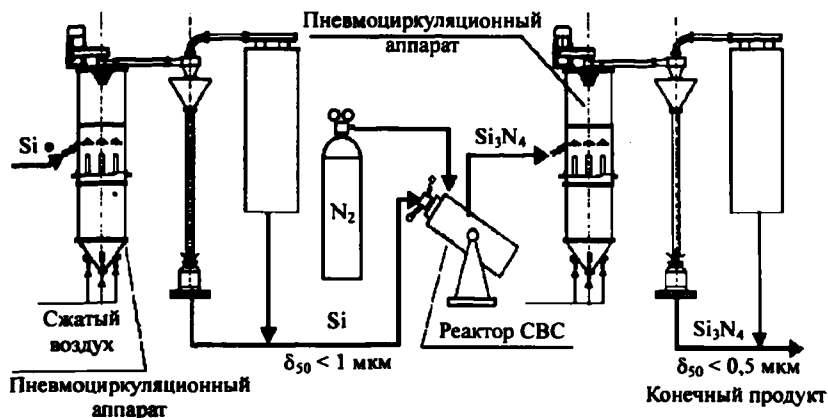


Рис. 2.20. Схема технологической линии по производству СВС-материалов с использованием пневмоциркуляционного метода.

Использование на первом этапе пневматического циркуляционного метода позволяет получать химически чистые исходные компоненты (кремний, алюминий и др.) с нано- и субмикронными размерами частиц. На втором этапе производится синтез материалов (карбидов, нитридов, оксидов). На третьем этапе синтезированные материалы измельчаются и фракционируются в пневматических аппаратах с сохранением исходной чистоты.

Переход на субмикронные исходные порошки, полученные пневмоциркуляционным методом, качественно расширяет возможности технологического синтеза тугоплавких соединений. Свойства шихты (величина удельной поверхности, активность) из таких порошков позволили проводить реакцию синтеза нитрида кремния в диапазоне низких давлений (4 – 6 МПа) и температур, что обеспечило получение готового продукта в  $\alpha$ -форме. В результате наряду с существенным увеличением глубины превращения кремния более 90 % синтезированного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  представляло собой  $\alpha$ -форму.

Уменьшение размера частиц влияет на состав исходной смеси, что связано с существующими у тонкодисперсных частиц большими

адгезионными силами. Поэтому смешение исходных смесей из высокодисперсных порошков с помощью пневмоциркуляционных аппаратов является эффективным, так как агломераты эффективно разрушаются газовой струей и в течение нескольких циклов смеси легко усредняются до нужной концентрации. Из рис. 2.21 видно, что образцы сохраняют структуру исходной шихты.



Рис. 2.21. Синтезированный образец AlN малого диаметра

Прямым синтезом получены керамические соединения на основе  $ZrO_2$ ,  $Si_3N_4$  и SiC (рис. 2.22 и 2.23), в том числе и готовые функциональные изделия с возможностью их дополнительной инструментальной обработки.

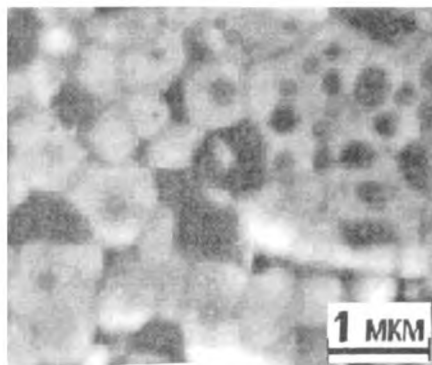


Рис. 2.22. Структура керамики на основе  $ZrO_2$

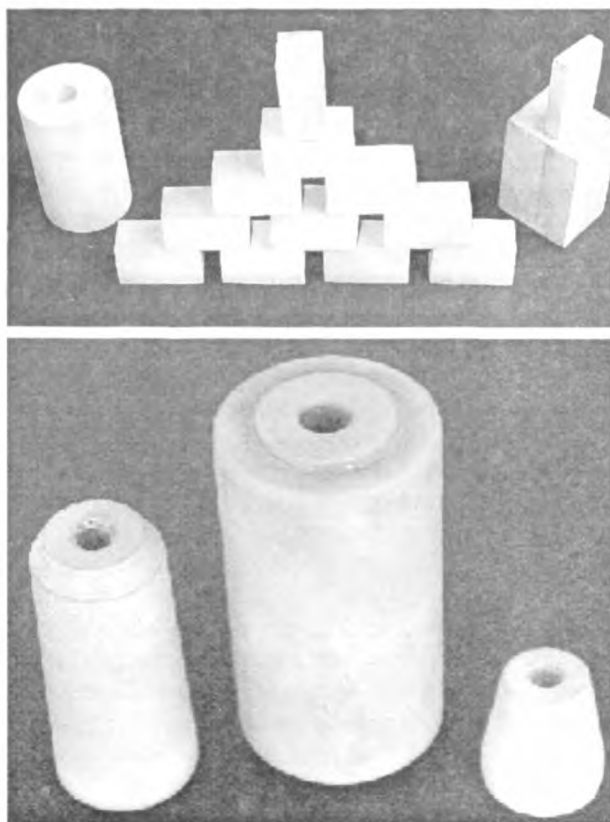


Рис. 2.23. Керамика на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}$



# Глава 3

## Электровзрывные порошки

Последовательное исследование возможности получения сверхмелких порошков методом ЭВП начато Абрамсом [3.1] в 1946 году и продолжено другими исследователями из разных стран. В СССР, а затем в РФ указанные работы проводились в НИИ высоких напряжений, г. Томск (Котов Ю.А., Азаркевич Е.И., Яворовский Н.А. Ильин А.П. и др.), ИСЭ СО РАН (Котов Ю.А., Седой В.С. и др.), г. Томск, ИЭФ УрО РАН (Котов Ю.А., Азаркевич Е.И. и др.) и в других научных учреждениях [3.2 – 3.16]. Исследователями были установлены основные зависимости свойств нанопорошков от параметров ЭВП, разработано опытное оборудование для производства нанопорошков, созданы инженерные эмпирические или полуэмпирические методы расчета характеристик и выбраны параметры электрического взрыва. Изучены перспективные направления применения электровзрывных нанопорошков – показана перспективность использования нанопорошков металлов для синтеза порошков и субмикронных игл химических соединений, возможность генерации горячего водорода, создание высокоэффективных адсорбентов для тонкой комплексной очистки от тяжелых металлов и органических загрязнений, применение нанопорошков металлов для создания высокоэнергетических материалов.

Выполненные авторами работы существенно развили имеющиеся исследования и позволили получить следующие фундаментальные результаты.

1. Впервые установлены количественные зависимости дисперсного состава и структурных характеристик электровзрывных нанопорошков от диаметра проводника, температуры газовой среды и энергии, выделившейся в последующем дуговом разряде. Обнаружено, что диаметр проводника и температура газовой среды являются независимыми факторами, определяющими концентрационные

параметры продуктов взрыва и, в конечном счете, средний размер наночастиц металлов.

2. Экспериментально показано, что при ЭВП возможно образование частиц, состоящих из кристаллических блоков (кристаллитов), и формирование фрактальной структуры собственно нанопорошка.

3. Осуществлен синтез многокомпонентных наночастиц, полученных при синхронном взрыве 2 проводников из разнородных металлов, отличающихся по своим теплофизическим свойствам, и проведены исследования их свойств.

4. Теоретически исследованы атомные механизмы электротеплового импульсного диспергирования проводника на основе моделирования методом молекулярной динамики.

К важным прикладным результатам, полученным авторами, можно отнести следующие.

1. Исследована термическая стабильность нанопорошков Cu, Al, Ni, Zn, Sn, Ag и установлены характеристики пожароопасности нанопорошков Al, Al – AlN, Cu, Fe, Ni, Zn. Определены режимы пассивации (нанопорошки Al, Zn), деагломерации (нанопорошки Al, Cu) и микрокапсулирования наночастиц алюминия.

2. Предложены новые конструкторские решения ряда элементов установки для производства электровзрывных нанопорошков, обеспечивающие надежную и производительную работу оборудования с частотой около 1,5 Гц, что позволило создать опытно-промышленное производство электровзрывных нанопорошков.

3. Получены и производятся металлоплакирующие смазочные составы, легированные нанопорошками меди, латуни, цинка и сплава олово – свинец, позволяющие снизить износ, коэффициент трения, относительный уровень вибрации.

4. Синтезированы нановолокна оксидно-гидроксидных фаз из нанопорошков алюмонитридной композиции, на основе которых:

- разработан и производится опытными партиями высокоэффективный микробиологический фильтровальный материал;
- разработан антисептический ранозаживляющий перевязочный материал, снижающий в 2 – 3 раза время заживления и предотвращающий формирование рубцовых тканей.

### 3.1. Получение нанопорошков электрическим взрывом проводников

Для получения наночастиц с повышенной активностью перспективны технологии, основанные на импульсных процессах с высокими скоростями изменения термодинамических параметров системы. Одна из таких технологий – электрический взрыв проводника (ЭВП). ЭВП реализуется при прохождении через металлическую проволоку импульса тока с плотностью  $10^6 - 10^9$  А/см<sup>2</sup>. Проволока нагревается до температуры плавления, плавится, а затем взрывообразно разрушается. При расширении продуктов взрыва в газовую атмосферу происходит образование наночастиц.

Основными достоинствами ЭВП-технологии по отношению к другим физическим методам получения нанопорошков являются:

1. Высокий КПД передачи энергии – в ЭВП-технологии энергия импульсно передается объему металлической проволоки, потери энергии на нагрев окружающей среды достаточно малы.
2. Возможность гибкого управления параметрами процесса и соответственно характеристиками получаемых нанопорошков.
3. Сравнительно небольшой разброс частиц по размерам.
4. Относительная стабильность свойств электровзрывных нанопорошков в нормальных условиях и их высокая активность в химических процессах.
5. Малые массогабаритные показатели используемого оборудования.

6. Возможность получать широкую гамму нанопорошков металлов, сплавов, оксидов и нитридов металлов.

Как правило, установки для получения нанопорошков (рис. 3.1) включают генератор импульсных токов (ГИТ), состоящий из блока высокого напряжения (ИП) и батареи конденсаторов  $C$ , и механическую часть, соединенную с ГИТ через кабельный ввод и предназначенную для получения и сбора порошка.

ИП заряжает батарею конденсаторов  $C$  до требуемого напряжения, величина которого контролируется киловольтметром  $kV$ . Конденсатор с помощью разрядника  $P$  разряжается на проводник ВП, расположенный в реакторе ВК. Предварительно реактор вакуумируется и заполняется рабочим газом (аргон, ксенон, водород и т. д.).

Проводник взрывается, импульсы тока  $I$  и напряжения  $U$  регистрируются при помощи токового шунта  $R4$  и делителя напряжения  $R2$ ,  $R3$ . Продукты взрыва (нанопорошок) удаляются в фильтр через окно 1 потоком рабочего газа, который поступает через окно 2.  $L$  и  $R1$  – собственная индуктивность и активное сопротивление контура соответственно.

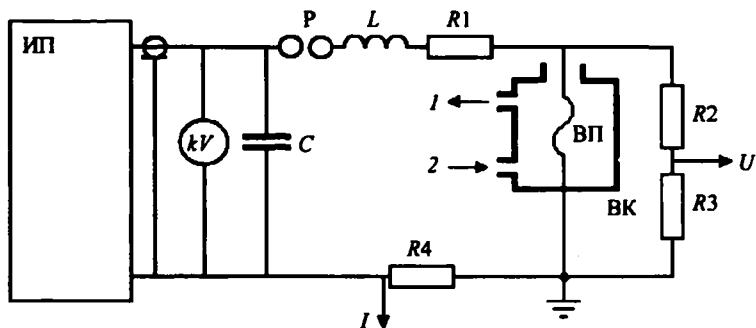


Рис. 3.1. Принципиальная схема установки для получения нанопорошков

Установлено, что размер наночастиц наряду с плотностью энергии, введенной в проводник ( $E/E_c$ , где  $E$  – энергия, введенная в проводник,  $E_c$  – энергия сублимации металла), и давлением газовой среды ( $P$ ) определяется диаметром проводника ( $d_0$ ); температурами рабочего газа и плавления металла, условиями пассивации нанопорошков. Частицы порошка формируются в результате объединения кластеров, образующихся на ранних стадиях процесса [3.17, 3.18]. Проведенные исследования позволили выбрать условия синтеза наночастиц с блочной структурой, а также многокомпонентных наночастиц, состоящих из двух и более металлических фаз, отличных по своим теплофизическим свойствам.

С учетом результатов исследований было разработано оборудование и создано производство металлических и композиционных нанопорошков методом электрического взрыва проводников. Изучены зависимость степени агломерации нанопорошков от плотности энергии, введенной в проводник, и критерии их пожароопасности. Разработаны процедуры деагломерации, микрокапсуляции наночастиц органическими веществами и определены некоторые области применения

электровзрывных нанопорошков. К последним можно отнести: модифицирование смазочных и высокоэнергетических материалов; синтез интерметаллических и высокотемпературных соединений; синтез нановолокон оксигидроксида алюминия, их применение для создания фильтров для удаления микробиологических загрязнений из воды.

Управление указанными выше параметрами ЭВП позволяет регулировать дисперсный состав нанопорошков и получать частицы со средними размерами от  $\sim 20$  до  $\sim 500$  нм и площадью удельной поверхности от единиц до десятков кв. метров на грамм. Например, на рис. 3.2 приведены гистограммы для нанопорошков, полученных при использовании проводников различного диаметра.

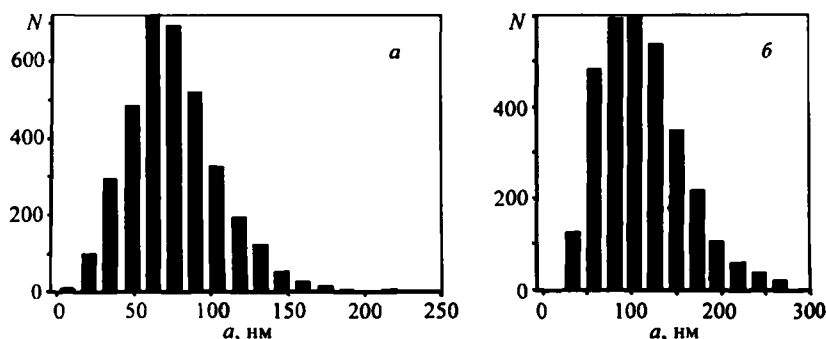


Рис. 3.2. Гистограммы распределения частиц порошков алюминия по размерам ( $N$  – число частиц,  $a$  – размер частиц):  $a$  – среднечисленный размер частиц  $a_n = 77$  нм, диаметр проводника  $d_0 = 0,23 \cdot 10^{-3}$  м;  $b$  –  $a_n = 113$  нм, диаметр проводника  $d_0 = 0,38 \cdot 10^{-3}$  м; в экспериментах давление газа аргона  $P = 3 \cdot 10^5$  Па,  $E/E_c = 2,0$

Из массовых функций распределения (рис. 3.3) следует, что повышение температуры газовой среды приводит к росту размеров частиц и формированию фракции с размерами частиц более 300 нм [3.19]. По отношению к температуре проводника при ЭВП, составляющей, по данным ряда авторов, тысячи градусов Цельсия, изменение температур рабочего газа в эксперименте незначительно. Это, а также зависимости размера частиц от диаметра проводника и температуры рабочего газа свидетельствуют в пользу того, что рост частиц обусловлен вторичными процессами, происходящими при разлете продуктов взрыва.

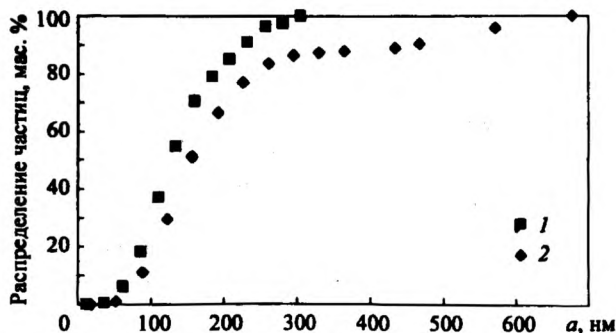


Рис. 3.3. Массовые функции распределения частиц порошков алюминия: 1 — температура аргона  $T \approx 9 - 10^\circ\text{C}$ , вероятностный размер  $a_n = 87$  нм; 2 — температура аргона  $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $a_n = 109$  нм; остальные параметры ЭВП одинаковы

Распределение по размерам для частиц металлов соответствует логарифмически-нормальному типу распределения. Такой тип распределения свидетельствует о коагуляционном процессе формирования частиц. Исходя из характера распределения и блочной структуры частиц (рис. 3.4), можно сделать вывод о формировании дисперсной фазы при ЭВП в результате объединения кластеров, образующихся на начальной стадии процесса [3.18]. При средних размерах частиц 100 – 200 нм размер отдельных блоков составляет 5 – 10 нм.

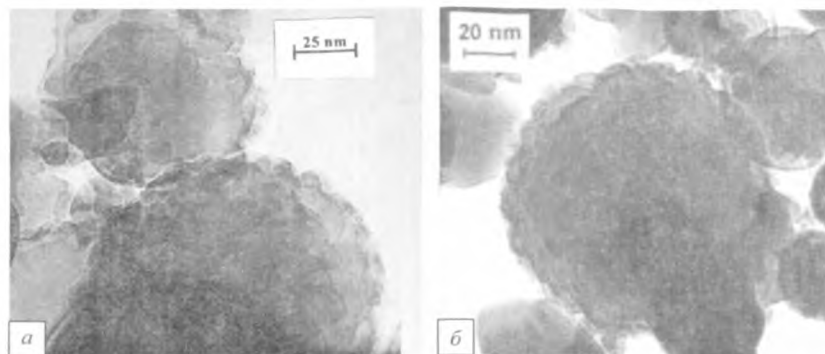


Рис. 3.4. Изображения частиц алюминия с блочной структурой, полученных при пониженных температурах: а — при температуре минус  $5^\circ\text{C}$ ; б — в жидком азоте

Такие частицы являются термически неустойчивыми, и внешние воздействия (электронный луч, температура и т. д.) приводят к разрушению блочной структуры. Однако строение объемной части и поверхностных слоев наночастиц остается достаточно сложным. Следует отметить, что структура частиц существенно дефектна, что, в частности, и обуславливает их повышенную активность. Наблюдаются протяженные дефекты: как одиночные границы между блоками, по плоскостям (111) (одна-две на частицу), так и множественные квазипериодические параллельные границы, разделяющие тонкие блоки металла и формирующие полидвойниковые структуры.

Наночастицы, полученные при температуре около 70 °С, имеют форму, близкую к сферической, а блочная структура наночастиц отсутствует (рис. 3.5). Однако строение объемной части и поверхностных слоев наночастиц достаточно сложное. По данным РФЭС, на поверхности частиц, которые взаимодействовали с воздухом, в контакте с металлическим ядром находятся аморфный или кристаллический слой оксидной фазы толщиной 2 – 10 нм, состоящий из блоков и имеющий границу раздела с объемной частью частицы (на рис. 6 показан стрелками). Поверхностный слой неоднороден по толщине, более дефектен, по сравнению с внутренней частью. На поверхности оксида металла находится слой оксокарбида, карбида или карбоната, в контакте с оксидом и углеродными фазами находятся гидрооксидные фазы.

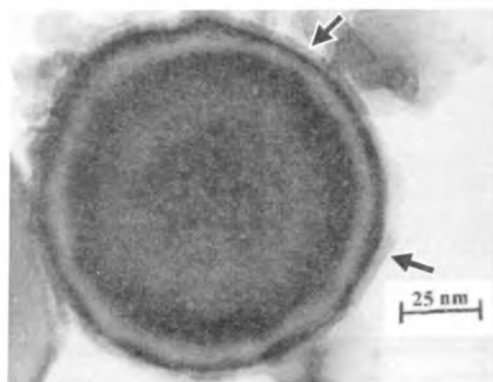


Рис. 3.5. Изображение наночастицы алюминия

рис. 3.5. изображение наночастицы алюминия

Исследования закономерностей образования блочной структуры частиц позволили осуществить синтез композиционных частиц при параллельном взрыве проводников из разнородных металлов. Особенностью получаемых наночастиц является то, что они содержат различные металлические фазы на уровне одной частицы (рис. 3.6). Таким образом, развитие технологии параллельного электрического взрыва проводников открывает возможность целенаправленно управлять структурой и композицией наночастиц. По существу, эта методика может стать основой нового технологического процесса, позволяющего осуществлять «нанодизайн» на уровне одной наночастицы.

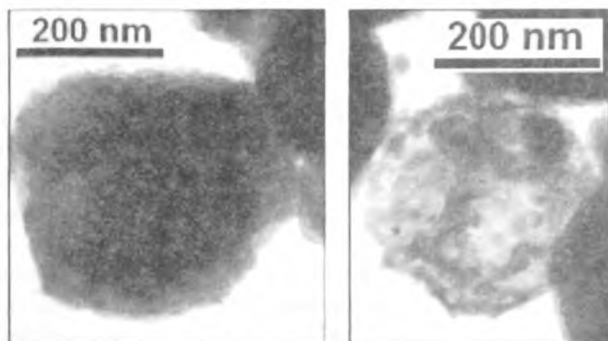


Рис. 3.6. Частицы латуни, полученные параллельным взрывом медных и цинковых проводников

Как отмечалось выше, одной из важных характеристик металлических нанопорошков является их повышенная реакционная способность, что, в частности, приводит к их спеканию при относительно низких температурах. Проведенные исследования [3.20] позволили установить начальные температуры спекания электровзрывных нанопорошков, приведенные в табл. 3.1.

Из представленных данных следует, что спекание даже окисленных электровзрывных порошков возможно при температурах, существенно ниже  $T_{\text{пл}}$  компактного металла. Как и следовало ожидать, устойчивость наночастиц к спеканию определяется температурой плавления компактного металла. Так, для нанопорошков, получен-



ных при одних и тех же условиях, средние размеры частиц растут в ряду  $Al > Cu > Ti$  соответственно температурам плавления данных металлов. Из анализа функций распределения следует, что доля мелко-размерной фракции в порошке возрастает с увеличением  $T_{пл}$  металла.

Таблица 3.1

## Начальная температура спекания нанопорошков

Нанопорошок	Средний размер частиц, нм	Начальная температура спекания, °C
Cu	66	100
Ni	74	145
Al	136	30
Zn	140	$\leq 20$
Sn	120	$\leq 40$

Результаты исследований повышенной реакционной способности порошков, получаемых на основе ЭВП, легли в основу рекомендаций по сохранению дисперсного состава нанопорошков. Отметим, что данные рекомендации являются неотъемлемой частью технологического процесса.

Нанопорошки металлов при контакте с воздухом окисляются и разогреваются, что может приводить к спеканию наночастиц и даже их воспламенению. Для обеспечения стабильности свойств нанопорошков были разработаны процедуры пассивации воздушной атмосферой и микрокапсуляции наночастиц жидкими углеводородами (керосином, гексаном, пентаном и бензолом) и пальмитиновой или стеариновой кислотой. Были подобраны поверхностно-активные вещества (ПАВ) и условия обработки порошков, позволяющие деагломерировать дисперсную систему и защитить поверхность частиц от контакта с окружающей средой.

В электровзрывных нанопорошках металлов формируются агломераты, имеющие фрактальную структуру. На основании анализа данных просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что структура порошков различна, в зависимости от дисперсности нанопорошков и параметров взрыва. При относительно небольших энергиях ( $E/E_c < 1,0$ ) и средних размерах частиц более 200 нм, фрактальная структура порошка выявлена слабо, в основном

частицы располагаются хаотично относительно друг друга. При увеличении  $E/E_c \approx 2,0$  и уменьшении среднего размера частиц до 100 нм вокруг крупных частиц образуются цепочечные структуры из мелких частиц. Дальнейшее повышение энергосодержания ( $E/E_c \approx 2,5$ ) и понижение среднего размера частиц до 60 нм приводит к четкому выявлению в порошке объемных ассоциаций, имеющих фрактальную структуру. При этом значительная часть частиц спечена между собой, а сами частицы начинают приобретать неправильную форму. Как правило, цепочечные структуры из мелких частиц группируются вокруг крупных одиночных частиц.

Величина фрактальной размерности  $D_{\text{фр}}$ , определенная для порошков алюминия, лежит в интервале  $2,51 \leq D_{\text{фр}} \leq 2,78$  и имеет приблизительно среднее значение между фрактальными размерностями кластеров, образованных прилипанием отдельных частиц,двигающихся по линейным траекториям, и частиц,двигающихся по траекториям, определяемым броуновским движением. Сравнение фрактальной размерности кластера, полученного при вышеуказанных значениях  $E/E_c$ , свидетельствует об образовании фрактальной структуры путем присоединения отдельных частиц к кластеру, а не путем ассоциирования малых фрактальных кластеров, образующихся на ранних стадиях процесса.

Таким образом, кроме блочной структуры наночастиц в порошке реализуется еще один иерархический уровень самоорганизации – фрактальное строение нанопорошка.

Пожароопасность наночастиц металлов, обусловленная главным образом размерным фактором и их высокой активностью, пока еще не исследована в полном объеме. Однако применение наночастиц в реальных технологиях требует знания всех потенциальных опасностей, в том числе и критериев их пожароопасности. Для изучения критериев пожароопасности нанопорошков применялись действующие ГОСТы для порошковых материалов после проведения предварительного анализа методик [3.21].

Определялись следующие показатели:

1. Группа горючести (ГОСТ 12.1.044-89).
2. Воспламеняемость при кратковременном воздействии малокалорийного источника зажигания (ГОСТ 19433-88).
3. Скорость распространения пламени (ГОСТ 19433-88).

4. Интенсивность выделения газов при взаимодействии с водой (ГОСТ 19433-88).

5. Воспламеняемость при воздействии разрядов статического электричества (методика ESD STM5.1:1998—Electrostatic discharge).

Из проведенных исследований следует, что электровзрывные нанопорошки металлов можно разделить на группы:

1. Нанопорошки, представляющие опасность как легковоспламеняющееся твердое вещество – все исследованные нанопорошки металлов.

2. Нанопорошки, самовозгорающиеся при контакте с воздухом – все неспассивированные порошки в количестве десятки грамм и более, спассивированные воздухом нанопорошки Fe и Ti.

3. Нанопорошки, реагирующие с водой с выделением водорода, – Al, Zn.

4. Пирофорные нанопорошки – Fe. Данные по критериям пожароопасности дают возможность организовать безопасное обращение, упаковку, хранение и перевозку нанопорошков металлов.

Кроме нанопорошков металлов, метод электрического взрыва позволяет получать порошки оксидов и нитридов металлов. Для этого взрыв проводника осуществляется в кислородосодержащей атмосфере или аммиаке (азоте). Содержание химического соединения в порошке будет зависеть от удельной энергии, введенной в проводник, давления газовой среды и содержания химически активного газа в инертной атмосфере. Форма частиц порошков оксидов, например  $Al_2O_3$ , CuO,  $TiO_2$ , – правильные сферы с незначительно выраженной огранкой (рис. 3.7). Порошки AlN, TiN имеют неправильную форму, сильно выражена огранка частиц.

В отличие от порошков металлов, порошки оксидов и нитридов слабо агломерированы, средний размер частиц при длительном хранении порошков не меняется. Вариацией параметров взрыва (в основном концентрацией активного газа) удается получать композиционные порошки – содержащие химическое соединение (оксид, нитрид) и активный металл на уровне отдельной частицы. При этом возможно регулировать содержание химического соединения в порошке. При получении композиционных порошков установлено, что слой химического соединения располагается на поверхности отдель-

ных частиц, благодаря чему достигается высокая однородность распределения одной фазы в другой.

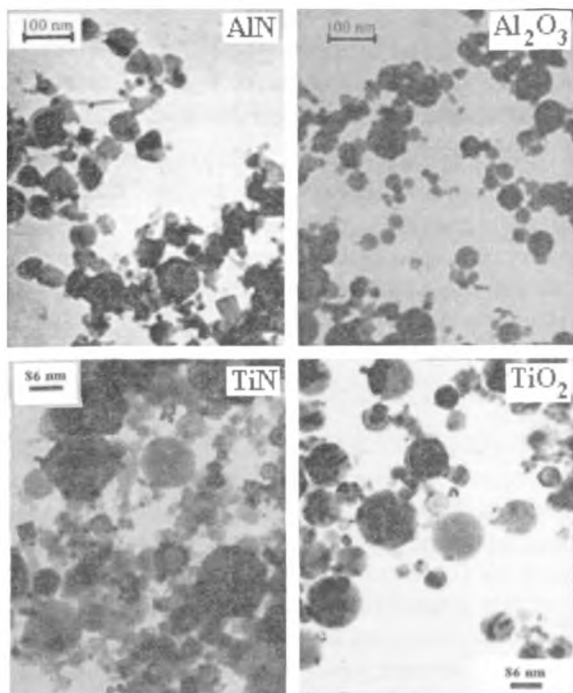


Рис. 3.7. Характерные изображения нанопорошков химических соединений

Необходимо отметить, что совместное применение пневмоциркуляционного метода переработки порошков и метода ЭВП обеспечивает получение порошков с нормированным распределением частиц по фракциям и создание комплексной технологии с возможностями, на сегодняшний день превышающими мировой уровень.

Развитие технологии ЭВП потребовало глубокого исследования механизмов электротермического диспергирования металлического проводника. Малые характерные времена процесса, а также размеры формирующихся кластеров существенно ограничивают возможно-

сти экспериментальных исследований, поэтому перспективным является развитие численных методов, которые позволят осуществлять компьютерные эксперименты.

### 3.2. Математическое моделирование процесса электротеплового импульсного диспергирования проводника

Одним из наиболее эффективных подходов для изучения динамики разрушения металлических проводов при электрическом взрыве проводников является метод молекулярной динамики. Данный метод позволяет детально рассмотреть механизмы разрушения, происходящие на атомном уровне при «тепловом взрыве» образца. Отметим, что решение данной задачи представляет как научный, так и практический интерес, например, при разработке научно-технических основ синтеза наноразмерных частиц со сложным структурно-фазовым составом.

В рамках метода молекулярной динамики моделируемый образец рассматривается как система  $N$  классических частиц (атомов), взаимодействующих по определенному закону, который задается потенциалом взаимодействия. Состояние такой системы описывается  $6N$ -мерным вектором  $U$ , образованным пространственными координатами ( $X = x, y, z$ ) и компонентами скоростей ( $V = V_x, V_y, V_z$ ) всех частиц системы. Тогда, согласно законам движения Ньютона, эволюция совокупности  $N$  атомов во времени описывается системой  $6N$  обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка типа [3.22]:

$$\frac{dU}{dt} + f(U, t) = 0, \quad (3.1)$$

для функции  $U = U(t)$  с некоторыми начальными условиями  $U(t^0) = U^0$ .

Интегрируя уравнение (3.1) по малому временному шагу  $\Delta t$ , можно получить связь между состояниями  $U^{n+1}$  и  $U^n$  в двух соседних точках на временной оси:

$$U^{n+1} = U^n - \int_{t^n}^{t^{n+1}} f(U, t) dt. \quad (3.2)$$

Для аппроксимации интеграла по времени в правой части уравнения (3.2) в большинстве случаев достаточно использования простейшей схемы Эйлера первого порядка [3.23]. Согласно схеме Эйлера:

$$U^{n+1} = U^n - f(U^n, t^n) \Delta t. \quad (3.3)$$

Запишем дифференциальные уравнения, определяющие эволюцию во времени выбранной совокупности классических частиц. Для  $i$ -й частицы они имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} &= V_i, \\ \frac{dV_i}{dt} &= -\frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \Phi_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{dr_{ij}}{dt}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где  $V_i$ ,  $x_i$ ,  $m_i$  — скорость, пространственная координата и масса  $i$ -й частицы;  $\Phi_{ij}$  — потенциал взаимодействия  $i$ -й частицы с  $j$ -й;  $r_{ij} = x_i - x_j$ ,  $r_{ij} = |r_{ij}|$ .

Чтобы избежать разностного дифференцирования по пространству, при вычислениях целесообразно использовать не потенциалы, а скалярную силу:

$$F(r) = -\frac{\partial \Phi(r)}{\partial r},$$

тогда система (3.4) запишется как

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} &= V_i, \\ \frac{dV_i}{dt} &= \frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^n F_{ij}(|x_i - x_j|). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Согласно (3.5), разностная схема будет иметь вид

$$\begin{aligned} V_i^{n+1} &= V_i^n + \frac{1}{m_i} \Delta t \sum_{j=1}^n F_{ij}(|x_i^n - x_j^n|), \\ x_i^{n+1} &= x_i^n + V_i^{n+1} \Delta t. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Таким образом, появляется возможность рассчитывать состояние системы для каждого из дискретного множества значений времени  $n = 1, 2, 3 \dots$  Это позволяет проводить исследование поэтапной эволюции выбранной системы во времени. Для обеспечения сохранения энергии полезно использовать третий закон Ньютона таким образом, чтобы изменение импульса  $i$ -й частицы, обусловленное взаимодействием с  $j$ -й, было равно изменению импульса с обратным знаком  $j$ -й частицы, обусловленному взаимодействием с  $i$ -й частицей.

Необходимо отметить, что при микроскопических расчетах обычно используется атомная система единиц [3.24, 3.25], в которой масса, заряд электрона, боровский радиус и постоянная Планка равны единице ( $m = e = r_B = \hbar = 1$ ).

Для корректного описания материалов, содержащих протяженные дефекты структуры, внутренние границы раздела типа межфазных и межзеренных границ, свободные поверхности и т.д., необходимо использовать многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия. Следует отметить, что атомная и электронная структуры свободной поверхности в принципе не описываются в рамках парного приближения для межатомного взаимодействия, поскольку, как показали расчеты [3.26], первая координационная сфера для них располагается на ветви отталкивания. Поэтому эффект поджатия поверхностных атомных плоскостей, который характерен для большинства кристаллографических направлений, не может быть описан в рамках парного приближения для потенциалов межатомного взаимодействия. В то же время экспериментальные и теоретические исследования последних десятилетий убедительно показали, что физико-химические процессы, происходящие на поверхности и в области границ раздела, играют важнейшую роль в зарождении дефектов структуры, зарождении и развитии разрушения, в динамических особенностях роста и формообразования кристаллов и т.д. Кроме того, поверхности материалов во многом определяют процессы спекания порошков, коррозию, окисление, трение и т.д. Наиболее подходящими для моделирования поверхностных явлений в настоящее время являются самосогласованные расчеты из первых принципов. К таким расчетам можно отнести построение многочастичных потенциалов взаимодействия, выполненное в рамках метода погруженного атома [3.27, 3.28]. Моделирование поверхностных явлений

с использованием многочастичных потенциалов представляет дополнительную ценность, потому что в экспериментальных измерениях поверхностной энергии наблюдается значительный разброс [3.29, 3.30].

В методе погруженного атома [3.27, 3.28] каждый атом представляется помещенным в почти однородный электронный газ, а энергетическая добавка, связанная с изменением энергии при добавлении атома в систему, входит как составная часть в выражение для полной энергии системы. В [3.27] Дау показал, что плотность неоднородного электронного газа в этом случае не должна сильно отличаться от суперпозиции атомных плотностей. Это обусловило перспективность применения метода погруженного атома для расчета потенциалов межатомного взаимодействия в металлах и их сплавах. Данный метод хорошо работает для металлических систем с электронной плотностью, незначительно отклоняющейся от суперпозиции атомных плотностей, в частности, для переходных металлов с почти заполненной  $d$ -оболочкой (Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au).

В общем случае полная энергия кристалла в методе погруженного атома может быть записана следующим образом [3.27, 3.28]:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{ij}(R_{ij}) + \sum_i F(\tilde{\rho}_i), \quad (3.7)$$

где  $\Phi_{ij}(R_{ij})$  – парные потенциалы межатомного взаимодействия;  $R_{ij}$  – расстояние между положениями  $i$ -го и  $j$ -го атома;  $F(\tilde{\rho}_i)$  – функция погружения, т.е. изменение энергии кристалла при помещении в него  $i$ -го атома;  $\tilde{\rho}_i$  – плотность, приходящаяся на ядро  $i$ -го атома со стороны остальных атомов системы:

$$\tilde{\rho}_i = \sum_i \rho^{\text{at}}(|R_i - R_j|), \quad (3.8)$$

где  $\rho^{\text{at}}(r)$  – парциальные атомные плотности. Представление электронной плотности в виде суперпозиции атомных плотностей является приближением. При переходе от изолированного атома к металлу энергия каждого атома меняется незначительно, поэтому возмущающий потенциал, который действует на электроны рассматриваемого атома со стороны окружающих атомов, мал. Соответственно мала и погрешность, возникающая при аппроксимации электрон-



ной плотности в кристалле суперпозицией атомных плотностей. В настоящее время в рамках метода погруженного атома применяют различные выражения для представления парных потенциалов межатомного взаимодействия  $\Phi_{ij}(R_{ij})$  и парциальной электронной плотности  $\rho^a(r)$ . Так, в работах [3.27, 3.28] парные потенциалы определялись эмпирическими зависимостями вида

$$\Phi_{ij}(R) = \frac{Z_i(R)Z_j(R)}{R}, \quad (3.9)$$

где  $Z(R)$  – эффективный заряд, монотонно уменьшающийся с увеличением расстояния:

$$Z(R) = Z_0(1 + \beta R^\nu) \exp(-\alpha R), \quad (3.10)$$

где  $Z_0$  – число внешних электронов;  $\nu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  – параметры.

Значение  $\nu$  бралось равным единице для Ni, Pd, Pt и двум для Cu, Ag, Au, что позволяло хорошо описывать упругие постоянные [3.27].

Изменение энергии системы при погружении атомов в электронный газ представлено в виде аддитивных функций погружения  $F(\bar{\rho}_i)$ . Функция погружения описывает взаимодействие между «погруженным» атомом и остальными атомами кристалла через электронную плотность в области «погружения» атома. Одним из способов нахождения функции погружения является расчет энергии идеального кристалла при его всестороннем сжатии и растяжении, когда в силу симметрии все атомы находятся в эквивалентных положениях. В [3.27, 3.31] функцию погружения предложено определять через зависимость величины энергии образования твердого тела от объема, заданную универсальным уравнением состояния Розе – Винетта [3.32]:

$$E_s = E_0(1 + a^*) \exp(-a^*), \quad (3.11)$$

где  $E_0$  – энергия сублимации при равновесном значении параметра решетки  $a = a_0$ ;  $a^* = (a/a_0 - 1)/(E_0/(9B\Omega))^{1/2}$ ;  $\Omega$  – объем кристалла, приходящийся на один атом;  $B$  – модуль всестороннего сжатия.

Уравнение состояния (3.11) хорошо описывает зависимость давления от объема при низких температурах для ряда металлов с плотноупакованными кубическими структурами.

Для моделирования наноразмерных структур в данной главе использовались потенциалы, вычисленные в работах [3.27, 3.28]. В этих работах параметры  $\alpha$  и  $\beta$  в формуле (3.10), определялись из условия наилучшего описания упругих постоянных и энергий образования вакансий моделируемых металлов.

Как отмечалось выше, эволюция моделируемой системы определяется уравнениями движения (3.1), а также начальными и граничными условиями. Задание исходной структуры и последующая минимизация энергии системы методом искусственного демпфирования позволяют определить равновесные конфигурации атомов в моделируемом объекте, в том числе при наличии свободных поверхностей, границ раздела, а также различного рода структурных дефектов.

Исследование формирования наноразмерных частиц, получаемых в результате электротеплового импульсного диспергирования (ЭТИД) проводников, проводилось с использованием потенциалов, рассчитанных методом погруженного атома [3.27, 3.28]. Эти потенциалы позволяют с хорошей точностью описывать поверхностные свойства, энергетику дефектов структуры, упругие характеристики и ряд других свойств, которые важны для моделирования процесса ЭТИД.

Моделирование процесса электротеплового импульсного диспергирования проводилось на основе образца  $\text{Cu}$  цилиндрической формы. Для моделирования данного процесса рассматривались следующие граничные и начальные условия. В направлении оси цилиндра использовались периодические граничные условия, а боковая цилиндрическая поверхность моделируемого образца полагалась свободной. Предполагалось также, что исходная температура в основном меняется по сечению образца и слабо меняется вдоль оси цилиндра. Распределение атомных скоростей по сечению образца задавалось таким образом, чтобы температура достигала максимума в центре сечения и убывала к поверхности по линейному закону.

Для изучения влияния интенсивности термического нагружения на динамику диспергирования значения температур в центре сечения образца выбирались в интервале  $10\,000\text{ K} < T < 25\,000\text{ K}$ . Минимальное значение температуры определялось возможностью формирования кластеров в процессе ЭТИД.

Для исследования закономерностей разрушения образца при ЭТИД рассматривался образец с длиной образующей  $l = 30a_0$  ( $a_0$  – параметр решетки) и диаметром –  $20a_0$  (рис. 3.8). Общее число атомов составило около сорока тысяч. Моделирование осуществлялось в два этапа. На первом формировалось необходимое начальное распределение температуры таким образом, чтобы в центре сечения достигалась заданная температура. На втором этапе подвод тепла прекращался и дальнейшее поведение системы (разрушение и разделение на кластеры) определялось сформировавшимся состоянием.

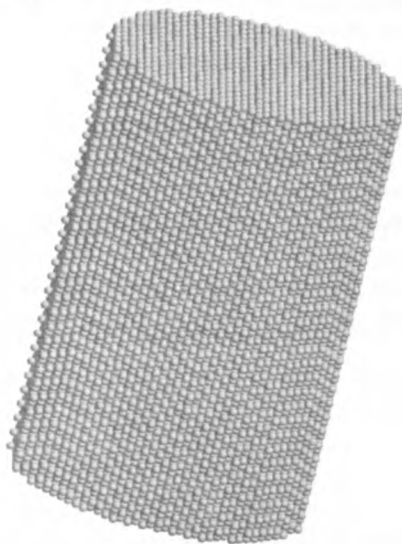


Рис. 3.8. Фрагмент начальной структуры моделируемого проводника

Для нахождения формирующихся кластеров использовался следующий алгоритм: атом считается принадлежащим кластеру в том случае, если расстояние между ним и каким-либо другим атомом, принадлежащим кластеру, меньше радиуса взаимодействия. В качестве критерия идентификации группы атомов как кластера было выбрано число атомов на первой координационной сфере плотноупакованной решетки.

Анализ полученных результатов моделирования показал, что процесс электротеплового импульсного диспергирования можно разбить на три характерных этапа. Все три этапа хорошо видны на кривой зависимости температуры моделируемого кристаллита от времени (рис. 3.9).

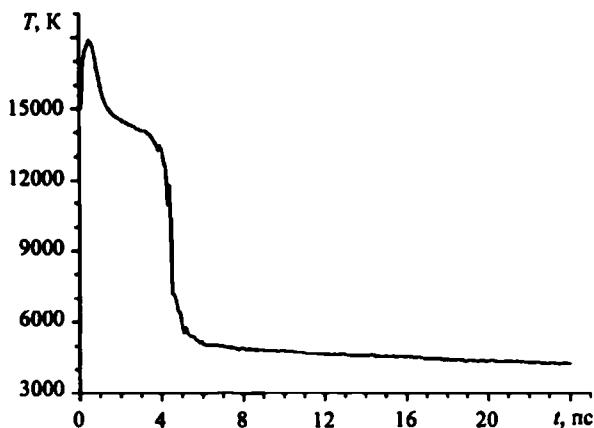


Рис. 3.9. Зависимость температуры моделируемой системы от времени

На первом этапе происходит разогрев проводника без потери сплошности, при этом температура моделируемой системы достигает максимума. На этом этапе от основной массы проводника отделяются единичные атомы. На втором этапе происходит интенсивное разрушение образца. При этом он разделяется на кластеры различного размера и отдельные атомы. Этот процесс сопровождается значительным (почти в 3 раза) уменьшением температуры. Третий этап определяется следующими процессами: разделением кластеров на более мелкие, испарением отдельных атомов с поверхности кластеров, осаждением свободных атомов на кластеры, столкновением кластеров между собой.

Расчеты показали, что температура кластеров на последнем этапе меняется в широких пределах от двух до шести тысяч градусов, при этом если крупные кластеры имеют близкую температуру, то температура кластеров небольшого размера может меняться во всем диа-

пазоне. Характерные структуры для второй и третьей стадий показаны на рис. 3.10.

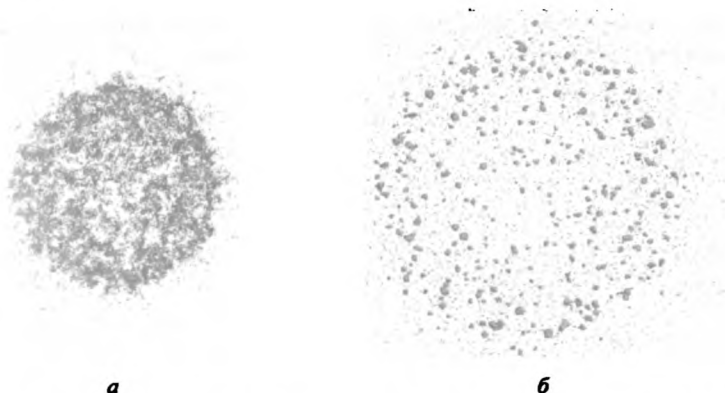


Рис. 3.10. Структура диспергированного образца в различные моменты времени: *a* – 4 пс; *б* – 24 пс. Температура разогрева в центральной части образца составляла 20 000 К

Для исследования природы формирования кластеров в процессе электротеплового импульсного диспергирования анализировалась динамика таких параметров, как число атомов, не входящих в кластеры, число кластеров, среднее число атомов в кластере, среднее межатомное расстояние в кластерах. Временная зависимость данных параметров представлена на рис. 3.11 – 3.14.

Анализ числа атомов, не входящих в кластеры (рис. 3.11), показал, что число таких атомов со временем растет. Это может быть обусловлено как испарением атомов с поверхности кластеров, так и разрушением кластеров при их соударении. Возрастание числа свободных атомов свидетельствует о том, что интенсивность процесса испарения существенно выше интенсивности процесса осаждения. Как и следовало ожидать, увеличение температуры нагрева образца приводит к увеличению числа свободных атомов.

Как видно из рис. 3.12, зависимость изменения числа кластеров от времени хорошо согласуется с описанной выше стадийностью процесса электротеплового импульсного диспергирования и зависимостью изменения температуры от времени.

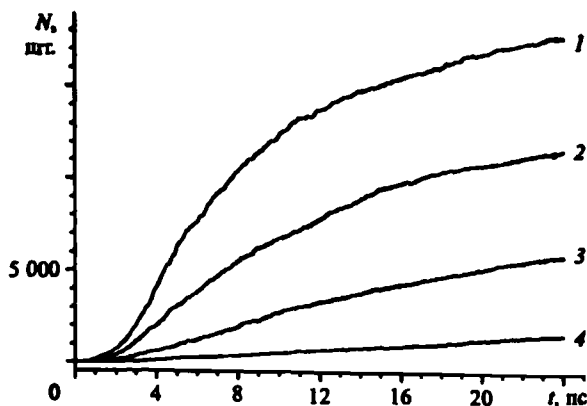


Рис. 3.11. Изменение числа атомов, не входящих в кластеры, от времени при различных температурах. Кр. 1 соответствует температуре 25 000 К; кр. 2 — 20 000 К; кр. 3 — 15 000 К; кр. 4 — 10 000 К

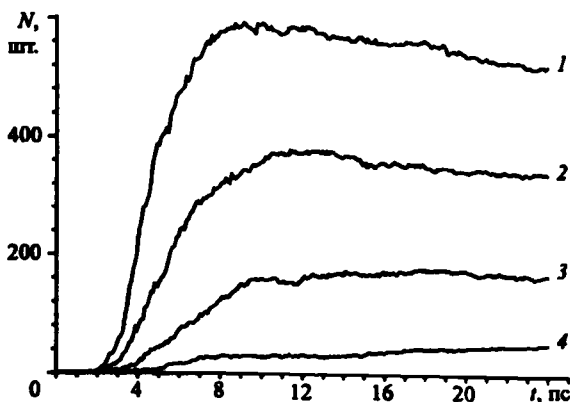


Рис. 3.12. Изменение числа кластеров от времени в процессе диспергирования образца. Кр. 1 соответствует температуре 25 000 К; кр. 2 — 20 000 К; кр. 3 — 15 000 К; кр. 4 — 10 000 К

Характерно, что увеличение температуры приводит к тому, что максимальное число кластеров достигается за меньшее время, при этом само число кластеров значительно растет. Отметим, что на

третьем этапе процесса электротеплового импульсного диспергирования число кластеров меняется слабо, практически выходя на насыщение, при этом время выхода на насыщение растет с повышением температуры. Из рисунка также видно, что характер зависимости числа кластеров от времени для образца, нагретого до 10 000 К, существенно отличается от характера зависимостей для образцов, нагретых до более высоких температур. Это проявляется, в частности, в том, что для данной температуры за расчетное время число кластеров не выходит на насыщение, продолжая увеличиваться практически по линейному закону.

Безусловно, одним из наиболее важных параметров является размер формируемых кластеров. Как хорошо видно из рис. 3.13, средний размер кластера для температур более 10 000 К устанавливается по окончании второго этапа разрушения и слабо меняется в течение третьего этапа. При этом повышение исходной температуры приводит к уменьшению среднего размера кластеров. Необходимо отметить, что динамика изменения среднего числа атомов в кластере существенно отличается при  $T = 10\,000\text{ К}$  – среднее число атомов в кластере убывает, не выходя на насыщение.

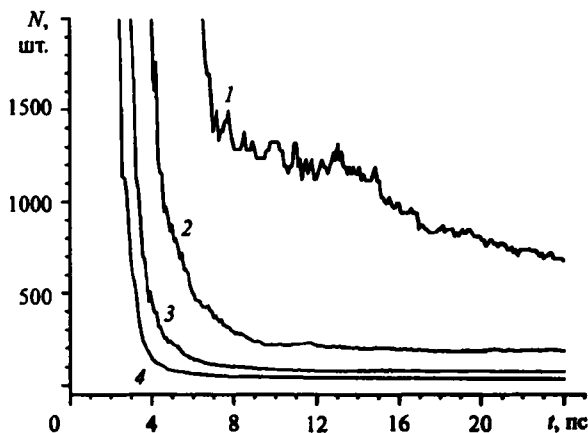


Рис. 3.13. Зависимость среднего числа атомов в кластерах от времени в процессе диспергирования образца. Кр. 1 соответствует температуре 10 000 К; кр. 2 – 15 000 К; кр. 3 – 20 000 К; кр. 4 – 25 000 К

Полученные результаты позволяют предположить, что существует некоторое пороговое значение температуры нагрева, по достижении которой меняется режим формирования кластеров, и дальнейшее увеличение температуры не вносит качественных изменений в отклик материала.

Стадийность процесса электротеплового импульсного диспергирования в явном виде проявляется при анализе среднего межатомного расстояния в кластерах (рис. 3.14). Так, на первом этапе процесса среднее межатомное расстояние увеличивается, что связано с интенсивным повышением внутренней энергии. На втором этапе сообщенная тепловая энергия расходуется на формирование новых поверхностей при разрушении образца, что ведет к уменьшению межатомных расстояний. Как видно из рис. 3.12, на третьем этапе формирования новых кластеров практически не происходит, что приводит к выходу среднего межатомного расстояния на насыщение.

Уменьшение интенсивности теплового импульсного воздействия ведет к образованию кластеров большего размера. На рис. 3.14 показана проекция релаксированной и охлажденной до комнатной тем-

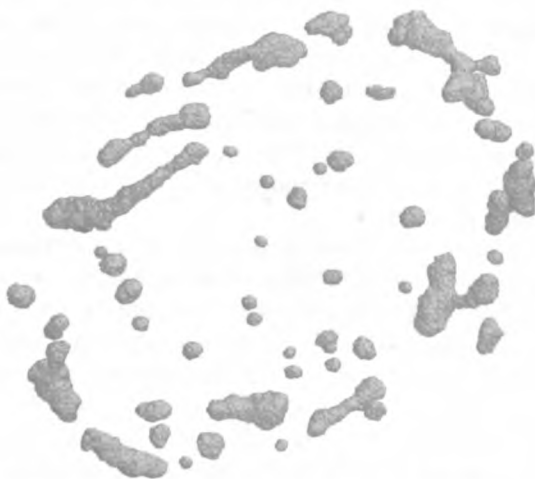


Рис. 3.14. Структура диспергированного образца после релаксации к комнатной температуре. Температура в центре образца при нагреве составляла 10 000 К



пературы структуры диспергированного образца. Используемая схема расчетов имитирует в определенной степени начальную стадию процесса теплоотвода окружающей средой. Хорошо видно, что уже на этой стадии в моделируемой системе сформировались крупные кластеры, которые имеют блочную структуру.

Таким образом, на основании результатов моделирования можно заключить, что процесс электротеплового импульсного диспергирования имеет выраженную стадийность. Характерно также, что при данном типе теплового нагружения для всех используемых исходных температур интенсивность процессов, ответственных за отделение одиночных атомов (испарение, столкновение кластеров), существенно выше процессов осаждения. Следует отметить, что при развитии молекулярно-динамического подхода к изучению процессов ЭТИД необходимо явно учитывать технологические параметры, а также факторы, связанные с воздействием окружающей среды.

### **3.3. Области применения электровзрывных нанопорошков**

Нанопорошки являются самостоятельным объектом в различных технологиях. При этом применение нанопорошков наиболее успешно в технологиях, базирующихся на их специфических свойствах, обусловленных, в частности, композицией, размерным фактором и структурными особенностями. Ниже приведены примеры, иллюстрирующие некоторые перспективные области применения электровзрывных нанопорошков.

**Легируемые нанопорошками смазочные составы.** Изучение смазочных составов, легируемых нанопорошками металлов, представляет определенный интерес для получения смазок с улучшенными свойствами [3.33]. В производстве и хозяйственной деятельности часто используются смазочные материалы, эксплуатационные свойства которых могут улучшаться при введении в них различных добавок и присадок. В качестве добавок часто используют ультрадисперсные и наноразмерные порошки. Разные добавки выполняют разные функции, в одних случаях они модифицируют поверхностный слой деталей и механизмов, «залечивают» образовавшиеся дефекты поверхности, в других – образуют покрытия, обеспечиваю-

щие лучшие условия эксплуатации. На рынке представлены добавки к моторным маслам, содержащие в своем составе порошки мягких металлов и сплавов, имеющие средний размер более микрона. Например, бронзовый порошок, применяющийся в присадке «РиМет» компании «ВМПавто», имеет дисперсность от 1 до 15 мкм.

Для модификации выпускаемых смазочных материалов (масло И-20, масло А-8, смазка ЛЗ-31, смазка Литол-24) применялись нанопорошки Cu, Zn, латуни и сплава Pb – Sn в количестве 0,3 мас. %.

Исследования профилей деталей трения (вращающийся вал – неподвижная колодка) после испытаний в масле И-20, легированном нанопорошками, показывают, что величина износа зависит от того, какая из деталей подверглась закалке: подвижный вал или неподвижная колодка (табл. 3.3, рис. 3.15). Аналогичный эффект наблюдается для зависимости коэффициента трения ( $f$ ) от пути трения.

Таблица 3.3

Данные сравнительных испытаний масла И-20 легированного нанопорошками

Смазочная композиция	Величина износа (ширина канавки) колодки, мкм	
	Закалка вала до твердости 50 HRc	Закалка колодок до твердости 50 HRc
Масло И-20	1635	750
И-20 + наноцинк	1000	729
И-20 + нанолатунь	1030	675
И-20 + наномедь	1437	937

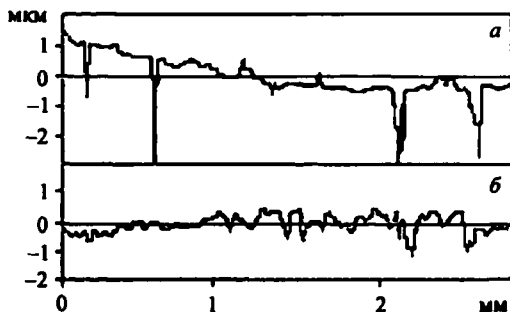


Рис. 3.15. Профили колодок: а – в чистом масле И-20, б – в масле И-20 с добавкой 0,3 мас. % нанопорошка латуни

Снижение износа и величины  $f$  для всех исследованных образцов колодок наблюдалось при закалке вала. При закалке колодок некоторое снижение износа наблюдалось только при применении масла, легированного нанопорошками латуни и цинка. Следует отметить, что улучшение противоизносных характеристик смазочных композиций прямо не связано с  $f$ . Наименьший коэффициент трения наблюдается при использовании нанопорошков меди и латуни при нагрузках около 800 Н, а снижение износа наблюдается для всех составов, легированных нанопорошками.

Износ и величина коэффициента трения зависят не только от состава смазочной композиции, но и от твердости поверхности детали трения, что свидетельствует в пользу образования плакирующих слоев вследствие механических процессов внедрения наночастиц в поверхностные слои детали. С помощью метода РФЭС в приповерхностных слоях было обнаружено присутствие элементов меди и цинка до глубины 0,2 мкм с неравномерным расположением по поверхности, что подтверждает диффузионный характер взаимодействия нанопорошков с поверхностью детали трения.

Также износ деталей трения связан с природой базового масла, легированного нанопорошком. Если в масле И-20 наименьший износ колодок наблюдается при добавках нанопорошка латуни (рис. 3.15), то при противоизносных испытаниях в масле А-8 наименьший износ деталей трения наблюдается при использовании нанопорошка меди.

Противозадирные испытания показывают, что введение в базовое масло нанопорошков металлов увеличивает значение нагрузки схватывания на всех испытанных составах. Наиболее эффективно применение нанопорошков Cu – величина нагрузки схватывания возрастает в 1,83 раза.

Наиболее перспективно применение нанопорошков для улучшения характеристик пластичных смазок, так как при этом отсутствуют проблемы, связанные с оседанием дисперсной фазы. Легирование пластичных смазок ЛЗ-31 и Литол-24 нанопорошками сплава Pb – Sn и Cu в количестве 0,3 мас. % привело к снижению относительного уровня вибрации подшипников до 76 – 84 %.

Испытания общего уровня вибрации подшипников 180307, заполненных различными видами смазок, в том числе и легированных

нанопорошками, проводились в заводской лаборатории ОАО «Рол-том», г. Томск (табл. 3.4). Измеряемой характеристикой являлась величина относительного уровня вибрации подшипника  $\theta = \theta_2/\theta_1$ , где  $\theta_1$  – уровень вибрации не заполненного смазкой подшипника (дБ),  $\theta_2$  – уровень вибрации заполненного смазкой подшипника (дБ). Из результатов испытаний следует, что наибольшее понижение уровня вибрации наблюдается на подшипниках, заполненных смазкой ЛЗ-31 с нанопорошком сплава свинец – олово и смазкой Литол-24 с нанопорошком меди.

Таблица 3.4

## Величина относительного уровня вибрации.

Смазка подшипника	$\theta$ , отн. ед.
Смазка ЛЗ-31	0,66
Смазка BERULUB KRYTOX EP2	0,61
Смазка Shell Alvania	0,36
Смазка Albida EVS2	0,34
Смазка ЛЗ-31 + нанопорошок меди	0,26
Смазка ЛЗ-31 + нанопорошок сплава свинец-олово	0,24
Смазка Литол-24 + нанопорошок меди	0,16

Испытания смазки Ровел Резьбовая, Литол-24, легированной нанопорошками меди и цинка, проведенные на ОАО «Пермский завод смазок и СОЖ», показали следующее. Если нормальная нагрузка сваривания ( $P_c$ ) для базовой смазки составляет 668 кгс, то при введении порошка меди  $P_c > 1000$  кгс, цинка  $P_c = 800$  кгс.

Присадки к моторным маслам на основе электровзрывных нанопорошков мягких металлов доведены до товарного уровня и выпускаются мелкосерийными партиями (рис. 3.16). Присадка «Гарант-М» на основе нанопорошков меди, цинка, латуни выпускается малыми инновационными предприятиями ООО «Техносинтез» и ООО «Передовые порошковые технологии». Присадки «Гарант-М» использовались АО «Разрез Бородинский» (Красноярский край), «Разрез Прокопьевский» (г. Прокопьевск), Кемеровоавтодор, АО «Красный Брод» (Кемеровская обл.) и другими для повышения срока безремонтной эксплуатации автотракторной техники.



Рис. 3.16. Присадка «Гарант-М»  
на основе нанопорошков мягких металлов

**Высокоэнергетические конденсированные системы.** Порошки алюминия микронных размеров используются для улучшения энергомассовых и баллистических характеристик высокоэнергетических конденсированных систем, в том числе таких, как термиты, взрывчатые вещества, пороха, ракетное топливо. Из-за большой площади удельной поверхности электровзрывные наночастицы алюминия могут обеспечить ряд преимуществ над стандартным алюминиевым порошком, в частности в отношении скорости горения [3.34, 3.35].

Сравнительные испытания электровзрывного нанопорошка алюминия и промышленного порошка алюминия с размером частиц около 20 мкм при их нагреве в воздухе, кислороде и азоте показали, что для электровзрывного нанопорошка алюминия со средним размером частиц около 100 нм (ALEX) экзотермический процесс начинается при температуре ниже точки плавления алюминия, тогда как промышленный порошок алюминия не реагирует с воздухом и азотом примерно до температуры 1000 °С. Также, при сгорании в воздушной ударной трубе, ALEX имел задержку возгорания только 3 мкс, по сравнению с задержкой в 600 мкс для алюминиевого порошка со средним диаметром частиц 3 мкм. В смесях с окислителями ALEX показал увеличение скорости детонации от 4380 до 5070 м/с. Добавка обычного крупнодисперсного порошка алюминия не оказала заметного влияния на скорость детонации. При замене индустриального алюминия порошком ALEX, для составов на основе тринит-

ротолуола, рост скорости детонации составил 200 – 300 м/с, а также в ряде зарядов было отмечено возрастание бризантности до 27 %. Применение наноразмерных порошков алюминия позволяет улучшить характеристики и гибридных ракетных двигателей. При добавке 10 % ALEX к гранулам на резиновой основе (НТРВ) импульс увеличивается на 70 %, а процесс горения становится более равномерным по сравнению с горением чистого НТРВ.

**Синтез интерметаллических и высокотемпературных соединений.** Высокая активность электровзрывных нанопорошков позволяет получать соединения металлов, имеющих существенно различные температуры плавления. В [3.36] экспериментально показана возможность получения из электровзрывных нанопорошков и промышленных порошков следующих интерметаллических соединений:  $\text{CuZn}$ ,  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{AlNi}$ ,  $\text{FeAl}$ ,  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{WAl}_4$ ,  $\text{WAl}_5$ ,  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_5\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_4\text{Mo}$ . Все реакции протекали в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Осуществлен синтез порошков карбида вольфрама из смеси электровзрывных порошков вольфрама и промышленного графита [3.37].

**Нановолокна оксигидроксида алюминия.** Электрический взрыв проводников позволил синтезировать наночастицы алюмонитридной композиции, состоящие из алюминиевого ядра, на поверхности которого расположен слой нитрида алюминия. Высокая активность нанопорошков алюмонитридной композиции позволяет осуществить их гидролиз, причем реакция идет с количественным выходом около 100 %. При этом образуются нановолокна оксигидроксида алюминия, имеющие несколько нанометров в поперечнике и сотни нанометров в длину (рис. 3.17, а) [3.38].

При последующей прокатке удельная поверхность нановолокон сначала растет, достигая максимума (до  $640 \text{ м}^2/\text{г}$ ) при температуре около  $320^\circ\text{C}$ , а затем монотонно снижается (рис. 3.17, б).

Рентгенофазовый дифракционный анализ показал, что в зависимости от температуры обработки нановолокон они представляют собой либо смесь гидроксида алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) и бемита ( $\text{AlOOH}$ ) с небольшим содержанием неидентифицированной фазы алюминия (обработка при  $320^\circ\text{C}$ ), либо смесь  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и кристаллических фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\chi$ - или  $\eta$ -фазы) – температура обработки  $450^\circ\text{C}$  в течение 3 ч [3.39, 3.40]. При дальнейшем повышении температуры до  $1150^\circ\text{C}$  и

нагреве в течение 4 ч формируется  $\alpha$ -оксид алюминия. Нановолокна спекаются, образуя крупные частицы, при этом размер пор в образце возрастает.

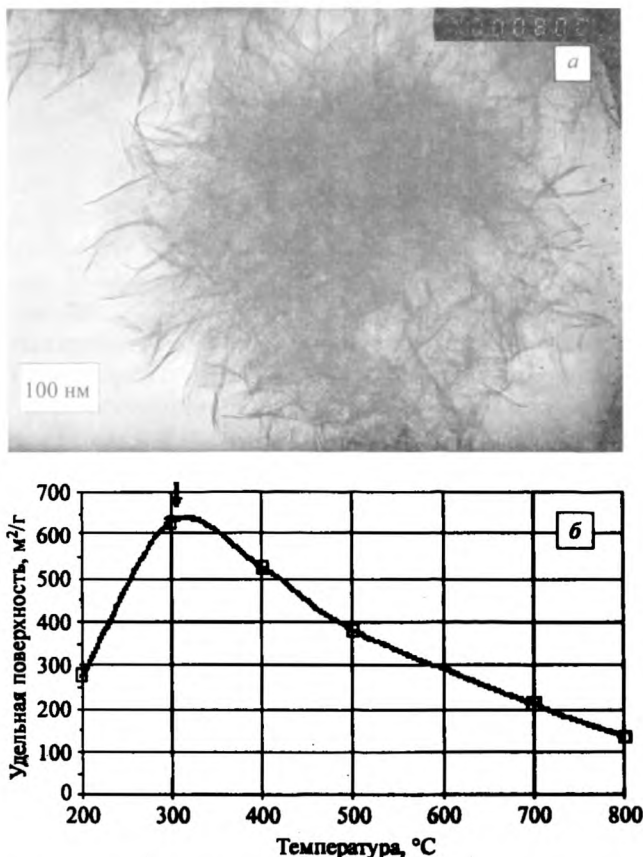


Рис. 3.17. Характерное изображение нановолокон (а) и зависимость величины удельной поверхности от температуры нагрева образца (б)

По итогам ежегодного конкурса американского журнала R&D Magazine в 2002 году нановолокна оксидно-гидроксидных фаз алюминия вошли в число 100 лучших наукоемких продуктов.

Полученные нановолокна могут использоваться для производства микробиологических фильтровальных материалов, что крайне актуально для повышения эффективности удаления микроорганизмов из воды. Очевидно, что применение фильтров, действие которых основывается на сочетании адсорбции и фильтрации, создаёт значительное преимущество над другими способами фильтрации. Подобные фильтры могут расширить диапазон размеров частиц и типов веществ, которые могут удаляться. С другой стороны, они сохраняют высокую пористость материала и, как следствие, обеспечивают высокую скорость потока жидкости.

Особенностью нановолокон является то, что в воде они имеют положительный дзета-потенциал, достигающий 40 мВ. Поскольку большинство встречающихся в природе примесей (в том числе бактерии и вирусы) в воде электроотрицательны, то нановолокна высокоэффективны для извлечения коллоидных и микробиологических загрязнений из водных сред. Исследования сорбции нановолокнами бактериофага MS2 с размером около 30 нм представлены на рис. 3.18, откуда видно, что даже при достижении дзета-потенциалом нулевого значения (концентрация MS2 равна  $5 \cdot 10^7$  БОЕ/мл) сорбция бактериофага продолжается. Вероятно, величина сорбции зависит также от удельной поверхности нановолокон, которая в данном случае составляла 200 – 250 м<sup>2</sup>/г.

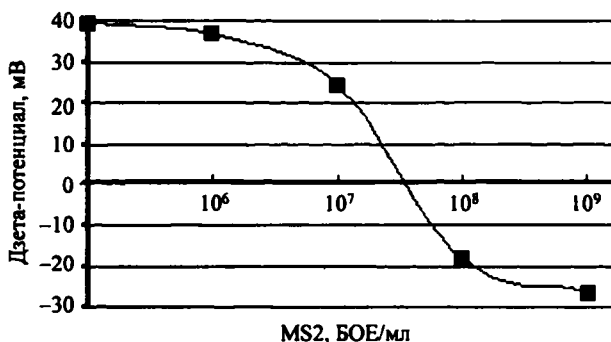


Рис. 3.18. Зависимость дзета-потенциала нановолокон оксидгидроксида алюминия от количества адсорбированного бактериофага MS2



Так как самостоятельное применение нановолокон для фильтрации воды затруднено из-за их малого размера, разработана технология нанесения нановолокон на волокнистую матрицу. С использованием нановолокон и нетканых матриц из ацетата целлюлозы и полисульфона разработан микробиологический фильтровальный материал [3.41], позволяющий удалять из водных сред бактерии и вирусы с эффективностью до 100 % (табл. 3.5). Характеристики фильтровального материала по сравнению с аналогами представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.5

**Эффективность удержания микробиологических загрязнений  
фильтровальным материалом на основе ацетата целлюлозы**

Наименование микроорганизма	Исходная концентрация, КОЕ/мл (БОЕ/мл)	Концентрация в фильтрате, КОЕ/мл (БОЕ/мл)	Эффективность сорбции, %
<i>E. coli</i>	$10^5 - 10^6$	0	100
<i>St. Albus</i>	$10^5 - 10^6$	0	100
<i>B. pseudanthracis</i>	$10^5 - 10^6$	0	100
Бактериофаг MS2	$10^6 - 10^8$	0	100

Таблица 3.6

**Результаты испытаний фильтровального материала  
по сравнению с аналогами**

Фильтр	Скорость фильтрования при перепаде давления 0,6 атм, см/с	Исходная концентрация бактериофага MS-2, cells/мл	Эффективность сорбции бактериофага MS 2, %	Сорбционная емкость, частиц/см <sup>2</sup>
Углеродные блочные фильтры компании KX Industries	0,6	$10^3$	99,999	Нет данных
50S, CUNO (объемный фильтрующий материал)	1,0	$10^6$	99,0	$0,7 \times 10^{12}$
MILLIPORE (мембрана с размером пор 25 нм)	0,003	$10^6$	100 (удаляет частицы только с размером $\geq 25$ нм)	После фильтрования $\sim 2,0 \times 10^{12}$ происходит закупорка пор
Фильтр на основе нановолокон	Более 1,0	$10^6$	99,999999 – 100	$4,6 \times 10^{12}$

Традиционные противомикробные препараты поражают только определенные «цели» внутри бактерии, не повреждая активные компоненты, что обуславливает возможность ее мутации. В связи с широким применением, антибактериальные лекарственные средства быстро теряют свою эффективность из-за формирования резистентных форм возбудителей. В свою очередь, темпы мутации возбудителей инфекций в резистентные формы намного опережают темпы разработки новых противомикробных препаратов. В будущем медицина может оказаться беспомощной перед лицом болезней, которые в настоящее время считаются относительно легко излечимыми. Уже сегодня применяемые для обработки ран антисептики обеспечивают снижение количества бактерий приблизительно на 50 – 70 % только на 14 сутки. Лучшие препараты (например, повидон-йод), обеспечивают бактериологическую эффективность около 90 %. Отсюда следует, что из 1000 микроорганизмов остаются вирулентными 100, что может привести к возобновлению болезни. Таким образом, задача создания принципиально новых антисептических средств является высокoактуальной и востребованной обществом.

Авторами разработан антисептический перевязочный материал, состоящий из электроположительных нановолокон оксидно-гидроксидных фаз алюминия (наноконплексов), соединенных с нетканым волокнистым материалом для уничтожения патогенных микроорганизмов. Наноконплексы, с сорбированным на их поверхности поражающим активным веществом, притягивая (за счет высокого уровня дзета-потенциала) отрицательно заряженный микроорганизм, будут разрушать его оболочку, уничтожая патоген. Закрепление наноконплексов на поверхности волокнистой матрицы позволит избежать возможного поступления наноматериала в организм человека. Предлагаемый подход позволяет создать новые поколения высокоэффективных ранозаживляющих материалов и средств, не вызывающих эффекта резистентности.

Опытные образцы перевязочного антибактериального материала на основе нановолокон и волокон ацетата целлюлозы обеспечивают снижение количества бактерий в ране более чем на 99,99 % уже в течение нескольких часов и полностью стерилизуют рану уже через 72 часа (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Сорбция микроорганизмов антисептическим материалом из модели раны

Образец	Микроорга- низм	Исходная концентрация, КОЕ/мл	Текущая концентрация, КОЕ/мл,					
			0,5 ч	1 ч	3 ч	6 ч	24 ч	72 ч
№ 1	<i>E. coli</i>	$10^7$	>300	180	132	20	0	0
Контроль	<i>E. coli</i>	$10^7$	>300	>300	>300	>300	>300	>300
№ 2	<i>St. aureus</i>	$10^7$	>300	>300	>300	>300	230	2
Контроль	<i>St. aureus</i>	$10^7$	>300	>300	>300	>300	>300	>300
№ 3	<i>P. aeruginosa</i>	$10^7$	>300	>300	>300	>300	0	0
Контроль	<i>P. aeruginosa</i>	$10^7$	>300	>300	>300	>300	>300	>300
№ 4	<i>P. vulgaris</i>	$10^7$	>300	>300	>300	>300	45	0
Контроль	<i>P. vulgaris</i>	$10^7$	>300	>300	>300	>300	>300	>300

### 3.4. Выводы

1. В результате проведенных авторами работ установлено, что кроме энергосодержания взрывающегося проводника и давления газовой среды дисперсность нанопорошков металлов и структура наночастиц определяются диаметром проводника, температурой рабочего газа и температурой плавления металла. Последующие изменения дисперсности, структуры и химического состава наночастиц зависят от температуры окружающей среды и условий их пассивации. Получены количественные зависимости дисперсного и фазового состава, структурных характеристик нанопорошков металлов от вышеуказанных параметров. Получены некоторые количественные зависимости по влиянию состава газовой атмосферы, энергосодержания электрического взрыва, давления рабочего газа и диаметра проводника на выход химического соединения и дисперсность нанопорошков оксидов и нитридов металлов.

2. Проведено математическое моделирование процесса электро-теплого импульсного диспергирования проводника. Формирование частиц происходит вследствие коагуляции и коалесценции кластеров в расширяющихся продуктах взрыва и начинается до перемешивания основной массы вещества с окружающей средой. Экспериментально показано, что при пониженных температурах рабочего газа возможно образование частиц, состоящих из кристаллитов (имеющих блочную структуру).

3. Показано, что спекание электровзрывных нанопорошков металлов возможно при температурах, существенно ниже температуры плавления компактного металла. Для исследованных нанопорошков металлов  $T_{\text{сп}} \leq 0,3 T_{\text{пл}}$  ( $T_{\text{сп}}$  и  $T_{\text{пл}}$  – температуры спекания наночастиц и плавления металла). Понижение температуры спекания связано как с размерным фактором, так и температурой плавления металла. Процесс спекания ограничивает размеры частиц снизу и может развиваться при пассивации нанопорошков.

4. Определены критерии пожароопасности нанопорошков металлов. Проведена классификация нанопорошков металлов по классам опасности. Даны рекомендации по условиям безопасной упаковки и перевозки нанопорошков.

5. Разработаны новые технические решения некоторых важных элементов электровзрывной установки, увеличившие надежность и производительность её работы, что позволило организовать опытно-промышленное производство нанопорошков металлов. Освоено производство нанопорошков и нановолокон, разработаны и производятся новые промышленные продукты: присадка к смазочным маслам (торговое название «Гарант М», тип А, В, С) на основе нанопорошков цинка, латуни и меди; электроположительный микробиологический фильтровальный материал (торговое название AquaVallis) на основе нановолокон, картриджи и устройства для очистки воды.

## **Глава 4**

### **Ультрандисперсные порошok политетрафторэтилена**

#### **4.1. Характеристика фторполимеров и фторполимерных порошков**

Фторполимеры представляют собой класс полимерных соединений, в которых водород частично или полностью замещен на фтор. Они не имеют природных аналогов и проявляют необычные, а в ряде случаев уникальные свойства, нехарактерные для углеводородных полимеров. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – базовый полимер, имеет прекрасную химическую стойкость, высокие электроизоляционные свойства, обладает рекордно низким коэффициентом трения, имеет высокую климатическую стойкость и не стареет, для него характерна биоинертность. Отмеченные свойства предопределили его широкое применение во многих сферах деятельности: атомная и химическая промышленность, машиностроение, авиационная и космическая техника, энергетика, все виды транспорта, электротехника, строительство, медицина, спорт, быт и другие отрасли [4.1, 4.2].

Как и всякий материал, ПТФЭ имеет недостатки, лимитирующие более широкое применение. Ограничивающие факторы можно разделить на четыре группы: технические, технологические, экологические и экономические. Технические проблемы проявляются в хладотекучести материала, низкой теплопроводности, в низкой износостойкости, малой радиационной стойкости и в плохой адгезии. Технологические факторы связаны с нерастворимостью полимера и высокой вязкостью расплава, что исключает применение жидкофазных технологий, развитых для многих технологических процессов. Экологическая проблема состоит в большом числе отходов, образующихся при производстве изделий из ПТФЭ и сложности их вторич-

ной переработки. Но основным является экономический фактор, проявляемый в высокой стоимости материала, по сравнению с углеводородными полимерами.

Один из способов устранения отмеченных ограничений – использование фторполимерных ультрадисперсных порошков предельно малых размеров, применяемых для нанесения тонких покрытий. Порошки используются для получения массивных заготовок, изделий, качество которых во многом определяется не только химическим составом, но и формой, размерами частиц порошка. Одно из направлений использования порошковых полимерных материалов – применение в качестве компонентов при создании композитных материалов. Подход, основанный на использовании порошков, с одной стороны, предлагает минимальный расход дорогостоящего полимера, с другой – позволяет получить новые материалы и изделия, не характерные для макроскопических образцов.

Следует отметить сложность строения полимерных порошков по сравнению с неорганическими соединениями. Если рассматривать металлические порошки, то они «строятся» из одинаковых по природе, форме и размерам «кирпичиков» – атомов одного химического элемента. У полимерных порошков более сложная организация строения как на молекулярном, так и супрамолекулярном уровнях. Любой мономер, из которого формируются олигомеры и макромолекулы полимеров, имеет в своем составе несколько химических элементов. Для полимеров характерно разнообразие взаимодействий (внутримолекулярное, межмолекулярное), проявляемое в разной природе – в одном случае ковалентные связи, в другом водородные, ван-дер-ваальсовы. В блочном полимере всегда сосуществуют кристаллическая и топологически неупорядоченные фазы, притом последних может быть несколько. Имеет место разброс размеров и изоморфизм макромолекул, формирующих полимер. Иными словами, «кирпичики», из которых формируются частички полимерного порошка, различаются размерами, формой, что проявляется в сложном их строении и необычных свойствах. Другой особенностью полимерных порошков является их принадлежность к «хрупким объектам» – материалам, свойства и строение которых существенно меняются при незначительной вариации внешних параметров [4.3]. По этой причине сложно обеспечить технологические условия для по-

лучения порошковых продуктов, одинаковых по дисперсному составу, молекулярной массе макромолекул, морфологии частиц, супрамолекулярному строению.

Из отмеченных в первой главе способов получения порошков далеко не все применимы для фторполимеров. Современные промышленные технологии производят политетрафторэтилен (ПТФЭ) в порошкообразной форме [4.1], он реализуется в качестве товарного продукта и используется для получения гранул, массивных фторопластовых заготовок. Технологии основаны на реакции полимеризации газообразного мономера тетрафторэтилена (ТФЭ) в водной среде при определенных технологических режимах с добавлением инициаторов [4.1]. Получаемые порошки имеют размеры частиц 50 – 500 мкм, а при последующей обработке порошков в струйных мельницах их удастся размельчить до 10 мкм, но зачастую требуются порошки с меньшим размером частиц.

Диспергация ПТФЭ может быть обеспечена рядом методов: механической обработкой, радиационным воздействием, термическим разложением, а также их комбинированием. Строение, свойства, а следовательно, возможности и области применения порошков политетрафторэтилена (ПТФЭ) во многом зависят от технологии их приготовления [4.2, 4.4]. По этой причине необходимо тщательное изучение строения каждого типа порошка, особенно полученных новыми способами.

Подробно остановимся на синтезе порошков ПТФЭ из газообразных продуктов пиролитического разложения блочного полимера. Метод получил широкое применение при синтезе ультрадисперсных порошков металлов, включая наноразмерные. Так, в Екатеринбурге активно работает малое инновационное предприятие ВМП (Высокодисперсные Металлические Порошки), наладившее промышленное производство металлических порошков таким способом. Применительно к ПТФЭ такой метод не применялся по ряду причин. Основная состоит в том, что длительное время среди исследователей бытовало мнение, что ПТФЭ при нагреве разлагается с преимущественным выделением мономера тетрафторэтилена (ТФЭ), не склонного к полимеризации в газообразной фазе без инициаторов или радиационного облучения [4.1]. Особенностью ПТФЭ является низкая теплопроводность, что осложняет процесс пиролиза и требует соответствующих техни-

ческих решений, технологических режимов, обеспечивающих эффективный перевод полимера в газообразные продукты.

Отмеченные технические трудности и предубеждения были устранены благодаря исследованиям сотрудников Института химии ДВО РАН (г. Владивосток). Было показано, что пиролизом блочного ПТФЭ можно создавать газовую фазу, в которой, при определенных условиях, образуются фторполимерные порошки. Более того, была продемонстрирована возможность промышленного производства порошков из отходов, для чего потребовалось сконструировать и создать соответствующее оборудование. Были получены патенты на способ получения, на материал и на соответствующее оборудование [4.5 – 4.11], получено свидетельство на товарный продукт марки ФОРУМ (ФторОРганический Ультрадисперсный Материал). В дальнейшем метод был верифицирован другими конструктивными решениями при получении порошка марки ФЛУРАЛИТ [4.12]. Был разработан гидротермальный метод получения порошка воздействием на ПТФЭ перегретым паром [4.13], а также получением фторуглеродной газовой среды лазерной абляцией блочного фторполимера [4.14].

В данной книге вряд ли имеет смысл делать техническое описание оборудования для производства порошка ПТФЭ, оно детально описано в публикациях и патентах [4.5 – 4.11].

## **4.2. Природа образования наноаэрозолей в газообразных продуктах пиролиза ПТФЭ**

При определенных термодинамических условиях газообразные продукты пиролиза блочного ПТФЭ образуют туман, а на стенках реактора появляется белый порошок (рис. 4.1). Наблюдение тумана отображает рассеяние света на образовавшихся частицах, что происходит лишь в том случае, когда частицы имеют размер, соизмеримый с четвертью световой длины волны. Аэрозоли образуются в результате взаимодействия молекулярных радикалов – продуктов пиролиза ПТФЭ и молекул мономера. Условия возникновения радикалов обусловлены температурным режимом пиролиза, а возможность их взаимодействия в газовой среде регулируется давлением и конструкцией реактора.



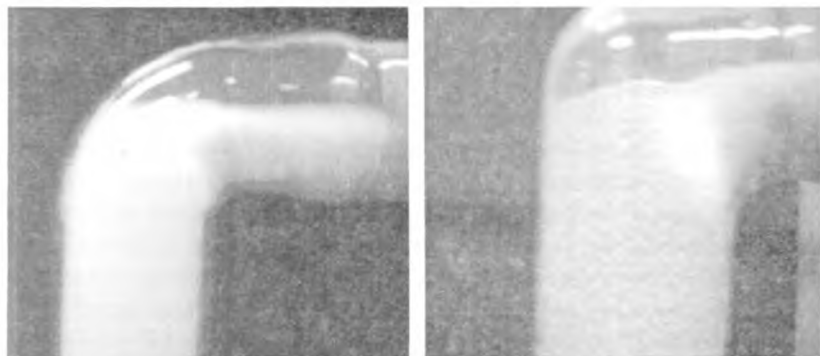


Рис. 4.1. Изображения аэрозольного тумана (левый снимок) и порошкообразного осадка на стенках реактора (правый снимок)

Термическое разложения ПТФЭ изучалось в ряде работ, например [4.4, 4.15, 4.16]. Полимер стабилен до 300 °С, выше происходит его размягчение, вызванное плавлением, сопровождаемый эндотермическим эффектом на кривой ДТА. При более высокой температуре и продолжительном прогреве наблюдается заметная деструкция полимера, в частности в области 800 °С разложение сопровождается 97 % выходом мономеров –  $C_2F_4$  [4.1]. Масс-спектрометрические исследования [15] показали, что в области температур 357 – 410 °С основными продуктами в газовой фазе фторопласта являются  $C_2F_4$ ,  $C_3F_6$  и  $C_3F_5$  с соотношением количества испарившихся компонентов за время всего эксперимента 1 : 0,04 : 0,02 соответственно. Состав продуктов пиролиза и их соотношение сильно зависят от температурного режима, но очевидно, что многокомпонентность газовой среды характерна для любых температур. Разнообразие продуктов в газообразной среде проявляется и в ИК-спектрах (рис. 4.2).

Исследование образования аэрозолей в продуктах пиролиза ПТФЭ было проведено в работе [4.16]. Была обнаружена зависимость среднего размера частиц наноаэрозолей от технологических условий (рис. 4.3). Увеличение времени пиролиза приводит не только к росту среднего размера аэрозолей, а и к дисперсии размерного распределения, что отчетливо видно на рисунке. Наблюдаемые аэрозоли имеют размер нескольких десятков нанометров, а потому есть полное основание именовать их наноаэрозолями.

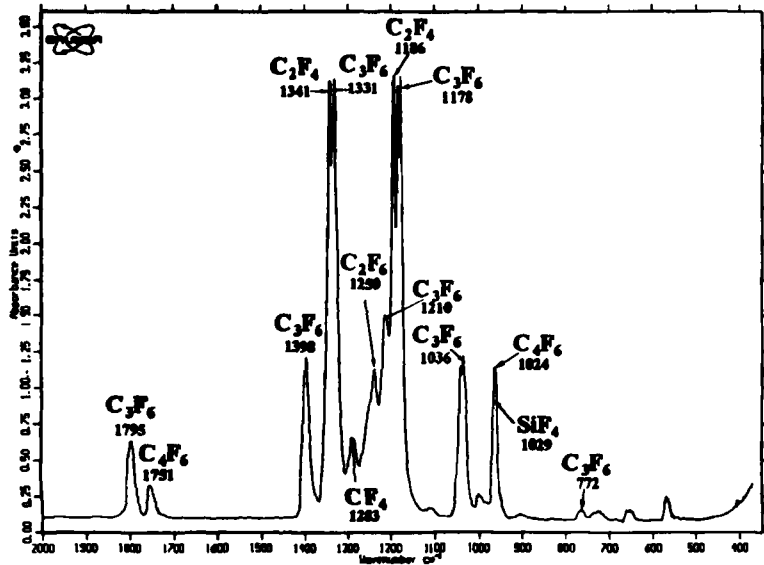


Рис. 4.2. ИК-спектр газообразных продуктов термодеструкции ПТФЭ

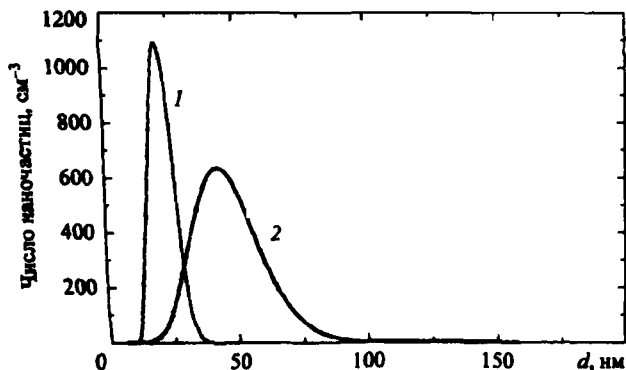


Рис. 4.3. Зависимость радиального распределения частиц нанозролей от технологических условий и времени пиролиза. Распределение со средним значением диаметра 21 нм соответствует времени термоллиза 70 мин (кр. 1); распределение со значением 44 нм – 365 мин (кр. 2). Температура термоллиза 496 °С, температура нуклеации 60 °С [16]

Установлена зависимость размеров наноаэрозолей от времени пиролиза исходного ПТФЭ. Изменение диаметра частиц более чем в 15 раз наблюдалось при варьировании температуры разложения в интервале 400 – 580 °С, температура нуклеации была постоянной [4.16]. Суммарная скорость нуклеации по всем каналам, реализующимся в продуктах термического разложения ПТФЭ, проявляет рост с увеличением температуры разложения, при постоянной температуре нуклеации. Это выглядит вполне естественно, так как с увеличением температуры разложения происходит возрастание парциального содержания компонентов при неизменной температуре нуклеации, что приводит к увеличению интенсивности зародышеобразования.

Можно предположить следующую картину образования наноаэрозолей в газообразной среде продуктов пиролиза ПТФЭ. Фторуглеродная среда продуктов пиролиза содержит набор молекулярных радикалов и молекул, их разнообразие обуславливает возможность многоканального процесса нуклеации. В результате флуктуаций радикалов возникают агрегатные зародыши – кластеры, образующие наноаэрозоли. Образование кластеров сопровождается полимеризационными процессами, создающими фторуглеродные макромолекулы. Трудно сказать, каково агрегатное состояние наноаэрозолей: жидкое, твердое, однако окончательный продукт на стенках реактора является твердотельным. При используемых в эксперименте температурах пиролиза возможна и деструкция молекул мономера  $C_2F_4$  с образованием активных, в полимеризационном плане, элементов, что в свою очередь приведет к появлению дополнительного канала нуклеации. Поскольку доля мономеров велика, то канал может быть эффективным и усилит образование наноаэрозолей. Находясь в среде фторуглеродных молекул, наноаэрозоли будут увеличивать свои размеры за счет конденсации на них молекулярных образований из газовой среды, превращаясь в частицы более крупного размера. Процесс конденсации возможен на поверхности наноаэрозолей, а также на стенках реактора. Не исключены процессы коалесценции, срашивания, отдельных наноаэрозолей с образованием блочных частиц порошка.

Очевидно, что техническими приемами (температурой, временем пиролиза, формой и размерами частиц исходного продукта, темпе-

ратурой, давлением газообразных фторуглеродных продуктов и др.) можно регулировать размеры наноаэрозолей, а следовательно, и строение частиц ультрадисперсного ПТФЭ.

### **4.3. Морфологическое строение и организация ультрадисперсного порошка ПТФЭ, полученного из газовой фазы**

По данным сканирующей электронной микроскопии [4.17], форма частиц порошка ФОРУМ близка к сферической (рис. 4.4), однако используемая в эксперименте металлизация исследуемого порошка может искажать истинное изображение. Помимо отдельных частиц порошка, назовем их моночастицами, наблюдаются агрегаты, построенные из моночастиц, и более крупные агломераты, образованные из агрегатов и моночастиц.

Наличие отмеченных образований подтвердили измерения функции размерного распределения частиц (рис. 4.4) по рассеянию лазерного излучения частицами порошка [17]. Сухой порошок вводился в измерительную камеру воздушным потоком, мощность которого регулировалась, что позволяло изучать влияние воздушного потока на агрегацию частиц порошка. Наблюдается несколько пиков функции размерного распределения (рис. 4.4), соответствующих моночастицам, агрегатным и агломератным образованиям. Моночастицы имеют размер диаметром от 100 до 1,0 мкм, точно определить верхнюю границу не удастся из-за наложения функции распределения от агрегатов. Среднее статистическое значение размера моночастиц – 550 нм. Агрегаты имеют микронные размеры со значением 2 500 нм в максимуме функции размерного распределения, а размеры агломератов – десятки микрон. Функция размерного распределения зависит от давления воздушного потока, что отображает разрушаемость агрегатов и агломератов воздушным потоком. В работе [4.18] изучалась кинетика образования агрегатов, с учетом возможности в замкнутом пространстве создавать турбулентные воздушные потоки, приводящие к разрушению агрегатов и агломератов. Отсутствие агрегатов моночастиц в начале эксперимента проявилось в одномодовой функции размерного распределения моночастиц. При исключении турбулентности, со временем фиксировалось появление

пика, соответствующего образованию агломератов, и функция радиального распределения становится схожей с приведенной на рис. 4.4. Следует отметить, что разбиение образований порошка на моночастицы удастся достичь, используя пневмоциркуляционное оборудование, описанное выше.

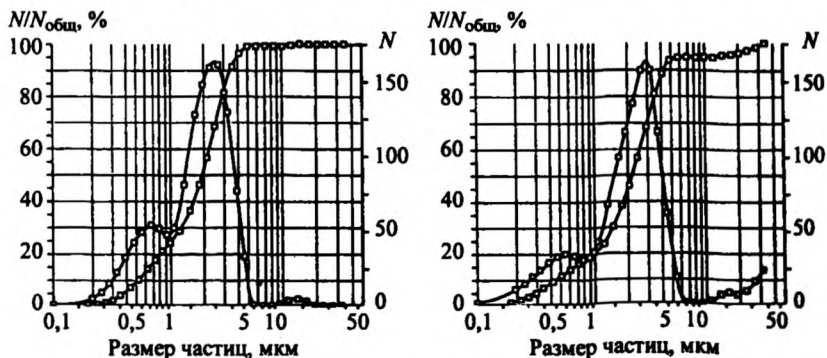
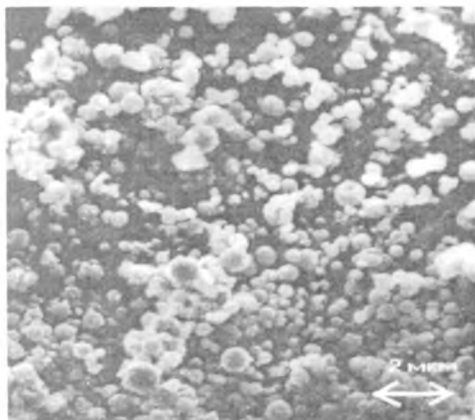


Рис. 4.4. Микрофотографии частиц УПТФЭ и функции размерного распределения частиц при различных давлениях воздушной струи [17]

Использование атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволило более достоверно изучить форму моночастиц (рис. 4.5) [4.4]. Как видно, частицы имеют неидеальную сферическую форму, особенно

этот факт проявляется на правом изображении, где представлена блочная моночастица, состоящая из сросшихся наноаэрозолей. На фазовых АСМ-изображениях наблюдаются области разного цвета (светлые и темные), что соответствует наличию фторполимеров разного строения, то есть обладающего разными атомно-силовыми свойствами. Как показали исследования, описанные в следующем разделе, моночастицы состоят из высоко- и низкомолекулярной фракций полимера. Блоки, составляющие моночастицы, имеют высокомолекулярную природу, а скрепляющая и покрывающая их

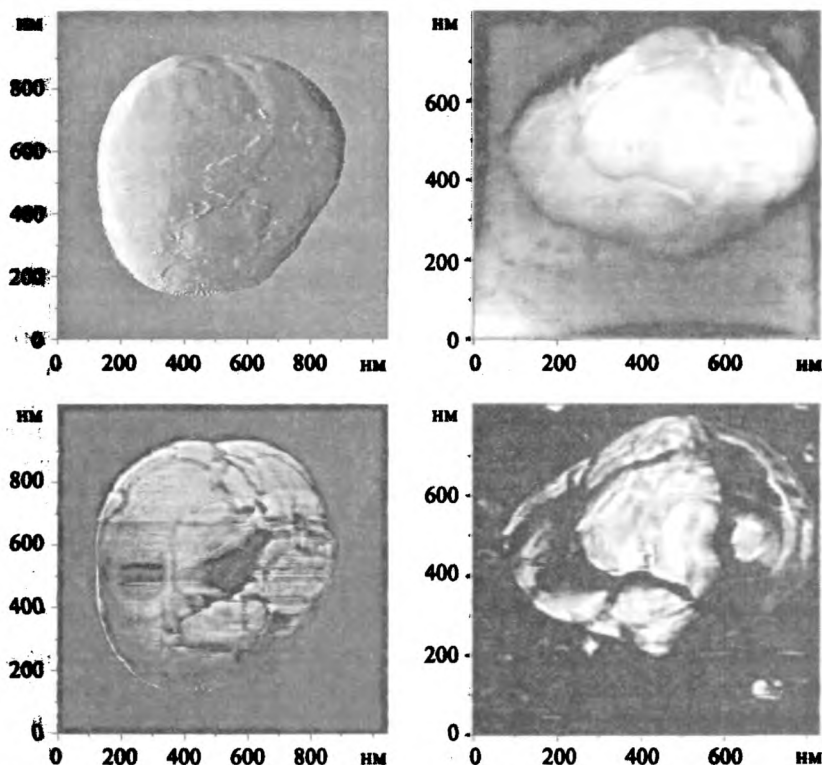


Рис. 4.5. Атомно-силовой образ моночастицы ФОРУМ. Блочные моночастицы – слева, сплошные – справа [4], сверху амплитудное представление изображения, внизу – фазовое

масса – низкомолекулярную. Наличие моночастиц двух типов, блочных и сплошных, подтвердили исследования методом просвечивающей электронной микроскопии. Следует отметить, что сплошные частицы имеют покрытие из низкомолекулярного полимера, их толщина имеет размер порядка 10 нм.

Наноаэрозоли, наблюдающиеся в газовой среде, эволюционируют двумя путями, преобразуясь в моночастицы: в одном случае наноаэрозоли растут до размеров моночастиц и в результате появляются сплошные моночастицы, во втором – наноаэрозоли срстаются и образуются блочные моночастицы. Сращивание может сопровождаться молекулярными (ковалентными) и супрамолекулярными связями, что обеспечивает механическую прочность блочных моночастиц – они сохраняются при внешнем воздействии, приводящем к разрушению агрегатных образований. Путь эволюции моночастиц, скорее всего, зависит от термодинамических условий, в которых они формируются.

Можно построить многоуровневую иерархическую схему самоорганизации порошков ПТФЭ, получаемых из газовой фазы. Первый уровень – молекулярные радикалы, имеющие ангстремные размеры. Второй – наноаэрозоли, размером несколько десятков нанометров. Третий – моночастицы, как блочные, так и сплошные (100 – 700 нм). Четвертый уровень – агрегаты моночастиц, связь между которыми слабая и потому образования механически не прочные (от 500 до 5000 нм). Пятый уровень – агломераты моночастиц и агрегатов (от 10000 до 30000 нм), связь между элементами образований ещё менее прочная.

#### **4.4. Особенности молекулярного строения и свойств ультрадисперсного порошка ПТФЭ**

Образцы порошка, полученные из газовой фазы, имеют отличие в свойствах и строении, в частности, это проявляется в термических свойствах. Дериватографические исследования обнаружили, что температура начала потери веса промышленного образца марки Фторопласт-4 начинается выше 475 °С, а весь температурный диапазон терморазложения укладывается в сотню градусов [4.15]. При этом наблюдается ряд особенностей на ДТА-кривой: эндотермиче-

ский эффект в области  $315^{\circ}\text{C}$ , что связывают с плавлением образца, и экзотермические пики ( $525$  и  $575^{\circ}\text{C}$ ), обусловленные окислительными процессами. Термическое поведение порошка ФОРУМ существенно иное (рис. 4.6): температура потери массы начинается в области  $60 \div 70^{\circ}\text{C}$ ; интервал термического разложения полимера широк ( $60 \div 550^{\circ}\text{C}$ ), при этом проявляются области медленного ( $60 \div 290^{\circ}\text{C}$ ), в которой разлагается порядка  $10\%$  общей массы, и быстрого терморазложения ( $290 \div 550^{\circ}\text{C}$ ).

Такое поведение может быть объяснено единственным способом – наличием фаз с разной термической стойкостью, которая зависит от молекулярной массы макромолекул, формирующих полимер. Большой температурный интервал разложения продукта ФОРУМ (рис. 4.6) позволяет разделить фракции, подвергая материал повторному пиролизу при разных температурах, и таким образом сепарировать низко- и высокомолекулярные фракции, которые отличаются по морфологии и строению [4.19 – 4.21].

Продукты пиролиза ультратонкого порошка, полученные при температурах  $70$ ,  $140$  и  $300^{\circ}\text{C}$  значительно отличаются морфологическим строением – рис. 4.7 [20]. Образцы первой группы представляются пленками с микронными размерами по площади и наноразмерами по толщине. В образцах второй группы наблюдаются многослойные трубки длиной от  $10$  до  $300\text{ мкм}$  и диаметром от  $2$  до  $20\text{ мкм}$ , полученные свертыванием плоских фрагментов, и другие образования. Что касается образцов третьей группы, то они представлены калиброванными шариками размером порядка  $1000\text{ нм}$ .

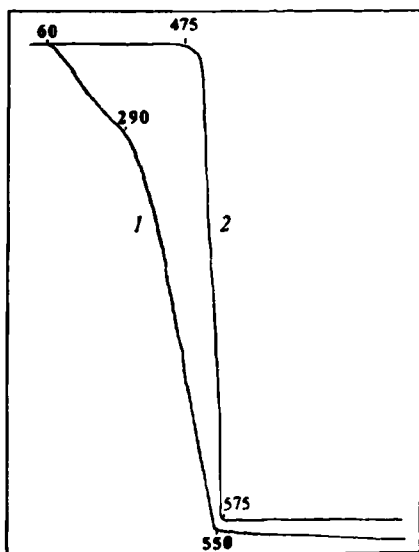


Рис. 4.6. Термогравиметрические кривые продукта ФОРУМ (кр. 1) и Ф-4 (кр. 2) [15]



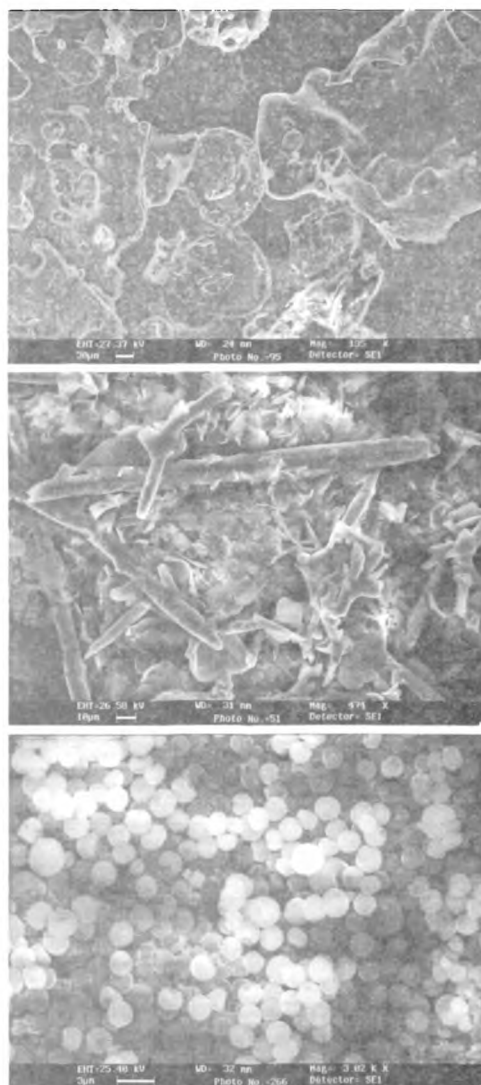


Рис. 4.7. Микрофотографии продуктов пиролиза порошка ФОРУМ при различных температурах (сверху вниз: 70, 150 и 300 °C). Метки соответственно 30, 10 и 2 мкм

Различие морфологии частиц фракций может быть вызвано тем, что газообразные продукты, полученные при разных температурах, имеют разное соотношение молекулярных компонент, а каждый из них склонен к построению определенных морфологических образований.

Рентгеновские дифракционные исследования, проведенные на образцах ПТФЭ промышленного Фторопласта-4 и ФОРУМ [4.22], показали различие строения. Для дифрактограмм порошков ПТФЭ характерны острые пики (рис. 4.8, а), отображающие наличие кристаллической фазы, образованной плотной упаковкой линейных макромолекул из  $\text{CF}_2$ -группировок, укладываемых вдоль гексагональной оси. Помимо этого, наблюдается широкое гало, соответствующее топологически неупорядоченной фазе. Различие состоит в отсутствии ряда кристаллических пиков в дифрактограммах образца ФОРУМ (рис. 4.8, б), при этом нет пиков, отображающих упорядочение по гексагональной оси. Расчетами было показано [4.22], что разупорядочение заключается в сдвиге макромолекул друг относительно друга и свободном вращении  $\text{CF}_2$ -групп вокруг оси макромолекулы. В кристаллической фазе образцов Ф-4 группы двигаются скачкообразно по определенным позициям. Рентгеновская дифрактограмма низкомолекулярного порошка, приведенная на рис. 4.8, б, заметно отличается от дифрактограммы высокотемпературной фракции: в ней из кристаллических пиков присутствует лишь один, соответствующий значению  $18^\circ$  брэгговского угла; очень четко выделяется диффузное гало, отображающее значительную долю неупорядоченной фазы. В то же время, при малых углах просматриваются острые пики, которые можно связать с образованием слоистых структур.

Различие наблюдается и в химическом строении макромолекул промышленных образцов и продукта ФОРУМ, как следует из данных ИК- и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии [4.23, 4.24]. Спектр ядерного магнитного резонанса порошкообразного ПТФЭ должен представляться одиночной асимметричной линией от ядер фтора  $\text{CF}_2$ -групп, асимметрия обусловлена анизотропией химического сдвига, что и продемонстрировано на спектрах образца Ф-4 (рис. 4.8). В спектрах образца ФОРУМ проявляется дополнительная линия, сдвинутая на 36 м.д., которая отображает наличие химически неэквивалентного атома

фтора, иными словами в этом образце существуют и дополнительные фторуглеродные группировки. Таковыми, как показали квантовохимические расчеты химических сдвигов резонансных частот ядер  $^{19}\text{F}$  [4.25], могут быть сдвиги боковых и конечных трифторметильных групп ( $-\text{CF}_3$ ) и конечных олефиновых группировок ( $-\text{CF}=\text{CF}_2$ ).

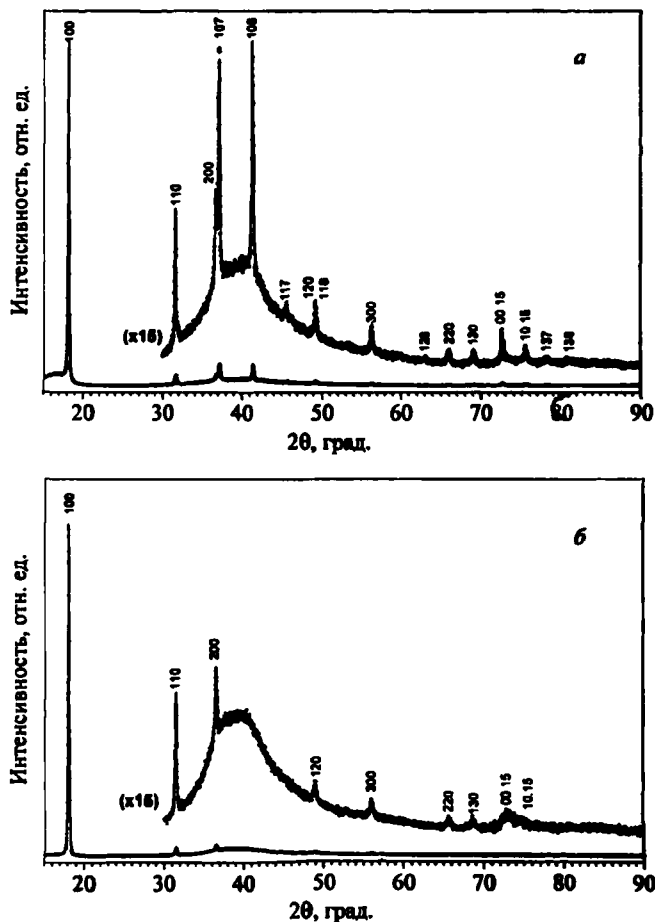


Рис. 4.8. Рентгеновские дифрактограммы порошков Ф-4 (а) и марки ФОРУМ (б), снятые при комнатной температуре [4.21, 4.22]

Как показали исследования, дополнительные резонансные линии — специфика низкомолекулярной фракции, её спектр приведен на рис. 4.9, б. Как видно, интенсивность дополнительной компоненты возрастает и она особенно четко проявляется в расплаве низкомолекулярной фракции, которая реализуется выше  $83\text{ }^{\circ}\text{C}$  [4.21].

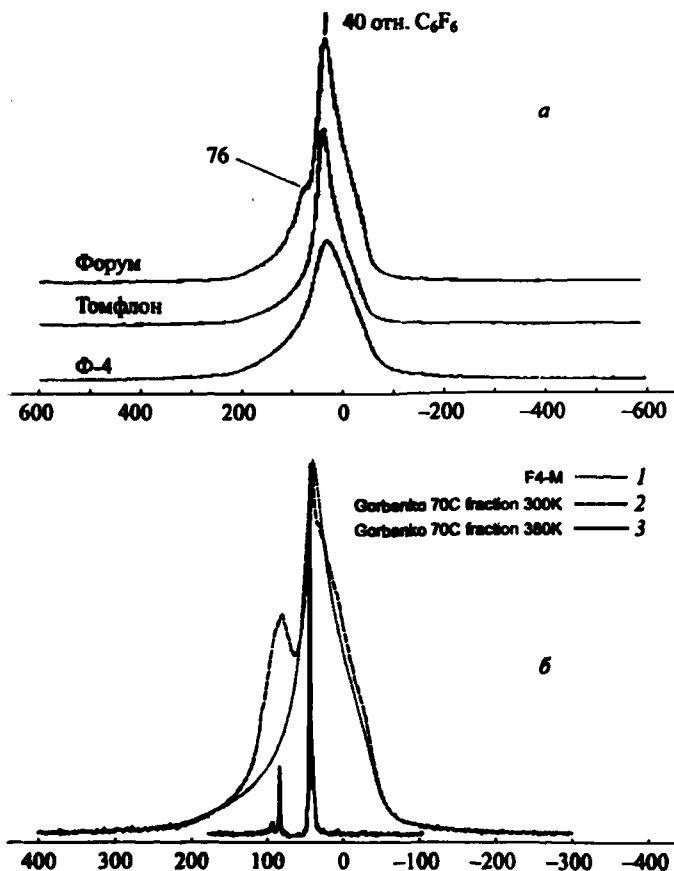


Рис. 4.9. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  образцов порошка ФОРУМ, ТОМФЛОН и Ф-4, снятые при комнатной температуре (а). Внизу (б) спектр Ф-4 (кр. 1) и низкомолекулярной фракции (кр. 2), спектр расплавленного низкомолекулярного образца (кр. 3)

Наличие отмеченных групп подтверждают данные ИК-спектроскопии и соответствующие квантовохимические расчеты частот спектральных полос [4.26, 4.27]. На рис. 4.10 приведены ИК-спектры, полученные повторным пиролизом порошка ФОРУМ при разных температурах, температуры обозначены на рисунке.

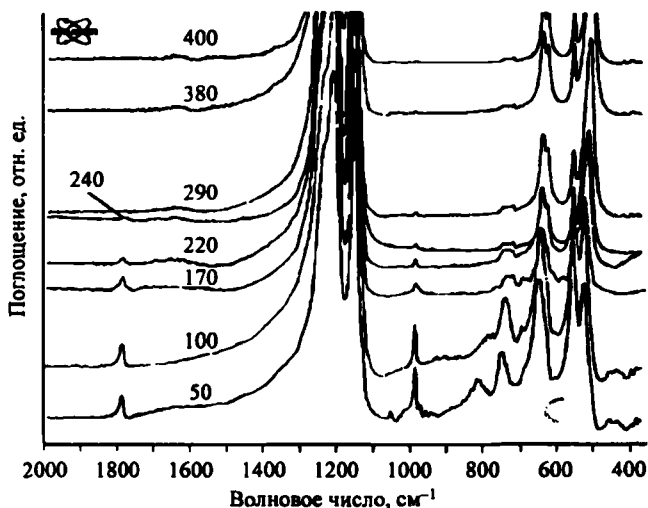


Рис. 4.10. ИК-спектры образцов порошков, полученных повторным пиролизом продукта ФОРУМ при разных температурах [4.28]

Типичный спектр ПТФЭ [4.28] характеризуется интенсивными полосами, относящимися к валентным колебаниям  $\text{CF}_2$ -групп ( $1211$  и  $1154 \text{ см}^{-1}$ ) и колебанию  $\nu(\text{CC})$ , проявляющемуся в виде перегиба при  $\sim 1233 \text{ см}^{-1}$ . В низкочастотной области располагаются веерные колебания  $\gamma_{\omega}(\text{CF}_2)$ , проявляющиеся при  $640$  и  $625 \text{ см}^{-1}$ , а полосы  $555$  и  $512 \text{ см}^{-1}$  характеризуют деформационные и маятниковые колебания  $\text{CF}_2$ -групп соответственно. Кроме того, в области  $700 - 800 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы, относимые к аморфной фазе полимера. Высокотемпературные (высокомолекулярные) фракции полностью соответствуют такому спектру. Для низкомолекулярных фракций характерно появление новых полос, в первую очередь в области  $986$  и  $1786 \text{ см}^{-1}$ . Как показали квантовохимические расчеты [4.27], первая

полоса соответствует боковым трифторметильным группам ( $-\text{CF}_3$ ), а вторая – концевым олефиновым группировкам с двойными связями ( $-\text{CF}=\text{CF}_2$ ).

Из рис. 4.10 следует, что отмеченные группы проявляются лишь у низкомолекулярных фракций. Значительная интенсивность полос говорит о высокой концентрации соответствующих групп, что возможно лишь при малых массах низкомолекулярных макромолекул.

#### **4.5. Растворение низкомолекулярного ПТФЭ в сверхкритическом диоксиде углерода**

Одним из перспективных путей развития современной препаративной химии является метод сверхкритических флюидов, и в частности диоксида углерода ( $\text{СК}-\text{CO}_2$ ). Соединение в этом состоянии имеет плотность жидкого вещества, но его вязкость в 100 раз ниже, чем у жидкости, а коэффициент диффузии молекул на два порядка выше.  $\text{СК}-\text{CO}_2$  находит применение в процессах синтеза, модифицирования различных веществ, в том числе полимеров [4.29]. Проблема применимости метода ко фторполимерам состояла в наличии растворимых форм, одной из них стала низкомолекулярная фракция продукта ФОРУМ [4.30]. Следует отметить, что переход  $\text{CO}_2$  в сверхкритическое состояние происходит при довольно доступных параметрах: давлении 7,38 МПа и температуре 31,1 °С. Поскольку низкомолекулярная фракция ФОРУМ начинает терять массу, выделяя газообразные продукты при низких температурах [4.21], то в сверхкритическом состоянии легко достигнуть условий растворения фракции. Область растворимости низкомолекулярной фракции в  $\text{СК}-\text{CO}_2$ , как показали исследования, лежит выше 65 °С и 50 ÷ 70 МПа [4.30].

Метод оказался эффективным при нанесении тонких фторполимерных покрытий. Суть его состоит в том, что навеску ФОРУМ и подложку подвергают совместной экспозиции в реакторе с  $\text{CO}_2$  при температурах и давлениях, соответствующих растворению низкомолекулярной фракции полимера. После уравнивания раствора полимера в  $\text{СК}-\text{CO}_2$ , изохорно проводится снижение температуры в реакторе, что вызывает ухудшение растворимости и приводит к осаждению фторуглеродных молекул на поверхности подложки. В качестве подложек использовались слюда (мусковит) и высокоори-

ентированный пиролитический графит (пирографит), при этом обеспечивалась гладкость поверхностей на ангстремном уровне.

Атомно-силовые микроскопические (АСМ) изображения полученных фторполимерных покрытий представлены на рис. 4.11. Шероховатость покрытия имеет величину  $2 \div 4$  нм на подложке из слюды и  $2 \div 8$  нм на пирографитовой подложке. Физико-химическая природа подложек различная, что существенно влияет на морфологию осажденного покрытия (рис. 4.11). Столь тонкие покрытия позволяют сохранять профиль поверхности на наноуровне.

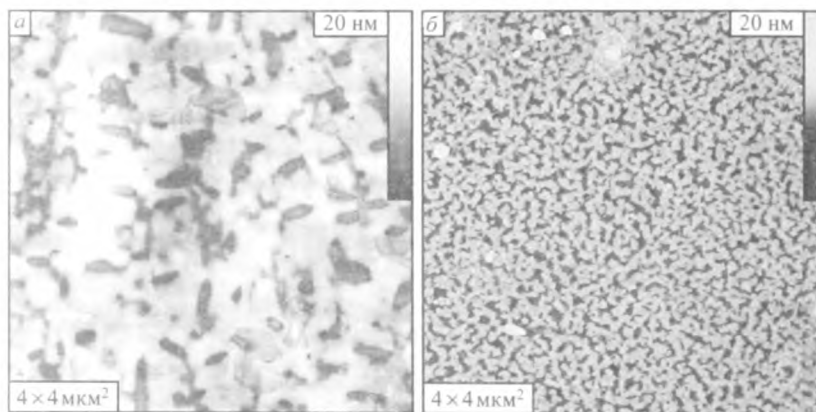


Рис. 4.11. АСМ-изображение фторполимерных покрытий на поверхности пиролитического графита (а) и слюды (б)

Осаждение тонких покрытий фторполимеров на шероховатые поверхности позволяет придавать им сверхгидрофобные свойства: увеличить значение контактного угла смачивания капли воды до  $150^\circ$ , уменьшить значение гистерезиса контактного угла [4.31]. Был апробирован ряд материалов для получения сверхгидрофобных поверхностей: полимерные трековые мембраны, микропористые и композитные полимерные структуры, пористые тканые и нетканые материалы, наноструктурированные и кристаллические поверхности [4.30]. Во всех случаях модифицирование поверхностей фторполимерным покрытием повышает гидрофобность поверхности материалов. При нанесении на наноструктурированную графитовую под-

ложку фторполимерного покрытия угол смачивания капли воды достигает  $158^\circ$ .

Рассматриваемый метод позволяет проводить гидрофобизацию внутренних поверхностей пористых материалов, что было реализовано на керамических и металлических губках. Обычная губка прекрасно впитывает воду, но после нанесения фторполимерного слоя, образец становится гидрофобным и вода в него не проникает. Если образцы поместить в сосуд, то исходный тонет, а обработанный остается на поверхности воды (рис. 4.12). Такой способ перспективен для получения гидрофобных и химически стойких фильтров, матриц для катализаторов.

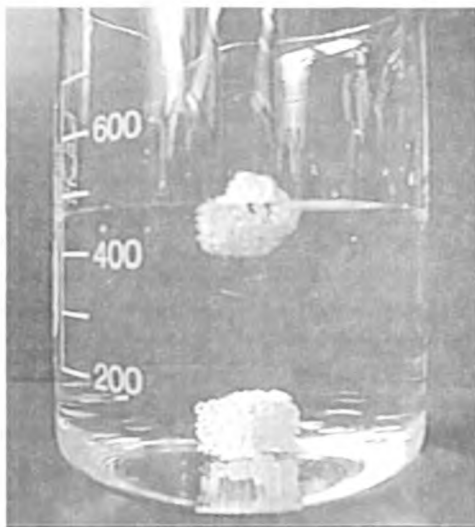


Рис. 4.12. Демонстрация плавучести пористого керамического материала после нанесения фторполимерного покрытия.

Факт растворения низкомолекулярной фракции ПТФЭ в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  дает перспективу синтеза новых фторполимерных соединений и композитов на их основе. Один из примеров применения технологии для получения полимер-полимерных композитов рассмотрен в разделе 4.7.



#### 4.6. Другие способы получения ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена

Помимо порошка марки ФОРУМ в настоящее время на отечественном рынке имеются несколько типов порошков ПТФЭ, которые, судя по размерам частиц, могут быть отнесены к ультрадисперсным.

Порошок торговой марки ФЛУРАЛИТ (ООО «Флуралит синтез», г. Москва) производится из газовой фазы, но при других технологических условиях, чем ФОРУМ, что сказывается на строении и свойствах порошка. Исследования набором физических методов [4.12], показали, что порошок имеет строение и свойства, характерные для образцов ФОРУМ: высокую дисперсность, высокую долю кристалличности, наличие низкомолекулярной фракции со схожим молекулярным строением. Но имеются и отличия. Так, частицы порошка имеют большие размеры, на что указывает функция размерного распределения (рис. 4.13), при этом количество агломератов не велико по сравнению с моночастицами, в отличие от образцов ФОРУМ (рис. 4.4), у которых это соотношение носит обратный характер. Другой особенностью продукта являются большие размеры макромолекул низкомолекулярной фракции, по сравнению образцами ФОРУМ. Как следствие, начало термического разложения образцов ФЛУРАЛИТ проявляется при 138 °С, тогда как у образцов ФОРУМ потеря массы наблюдается в области 50 – 60 °С.

Иными словами, продукты ФОРУМ и ФЛУРАЛИТ можно рассматривать как идентичные по свойствам и строению.

Техническая и технологическая сложности пиролизического передела ПТФЭ, возникающие при производстве продуктов ФОРУМ, ФЛУРАЛИТ, были обойдены разработкой технологии обработки фторопласта перегретым паром – гидротермальный метод [4.13]. Технология, разработанная в ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината им. Б. П. Константинова», была нацелена на переработку отходов ПТФЭ в газообразные фторуглеродные продукты, в первую очередь тетрафторэтилен, которые возвращались в технологический цикл получения ПТФЭ. Побочным продуктом метода был порошок, который представляет собой сцементированные агломераты из микронных и субмикронных частиц, функция его размерного распределения представлена на рис. 4.14.

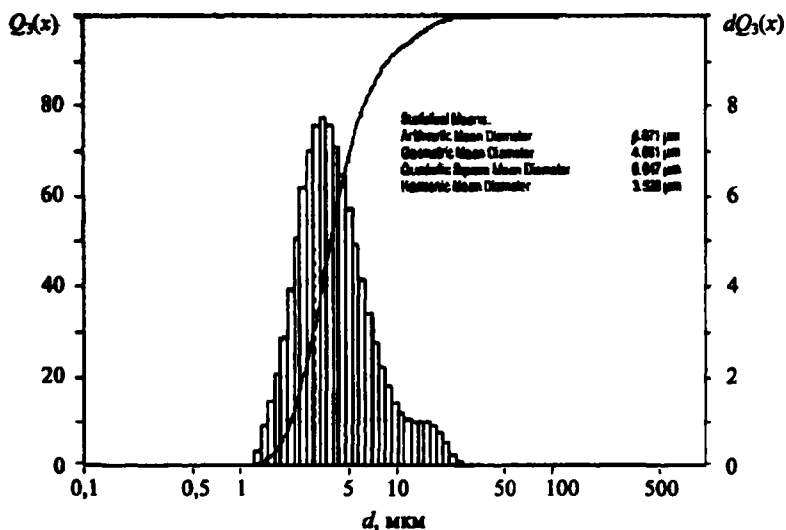


Рис. 4.13. Функция размерного распределения частиц порошка ФЛЮРАЛИТ

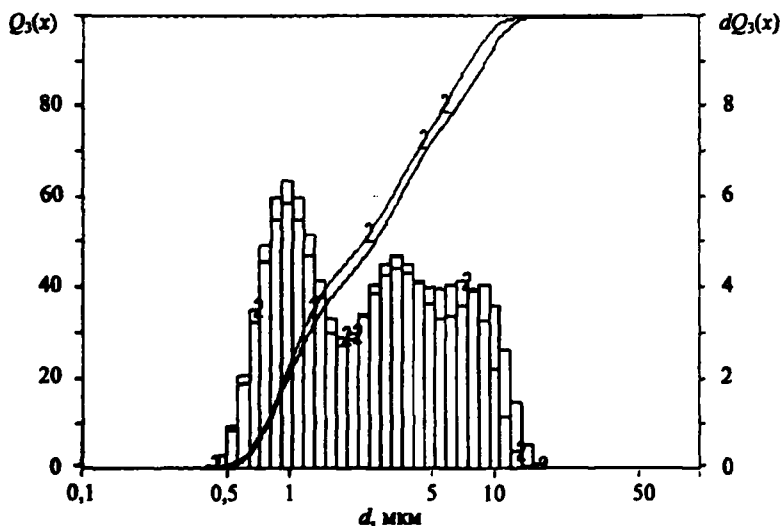


Рис. 4.14. Функция размерного распределения первичного порошка, полученного гидротермальным методом

После прогрева крупные образования разбиваются на мелкие частицы, соответствующие левой компоненте распределения на рис. 4.14.

При нагреве порошка происходит необратимое удаление легколетучих продуктов (воды и низкомолекулярных фракций ПТФЭ), а обработанный образец проявляет признаки потери массы выше 260 °С.

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  первичного образца проявляют наличие дополнительных компонент, соответствующих атомам фтора низкомолекулярных фракций. Следует отметить, что и при прогреве до 300 °С наблюдается сигнал протонов, что может указывать на то, что водород встроен во фторуглеродные макромолекулы и присутствует в других молекулярных группах.

Порошок политетрафторэтилена торговой марки ТОМФЛОН (ООО «Томфлон», г. Томск) производится комбинированием радиационной и механической обработки промышленного Фторопласта-4. Облучение осуществляется электронным пучком на ускорителе, конструкция которого обеспечивает возможность многократного периодического воздействия на исходный полимер, что создает условия радиационного воздействия без значительного нагрева. Процесс радиоллиза происходит не только на поверхности образца, но и в объеме. Режим радиационного процесса регулировался энергией ускоренных электронов, величиной тока и мощностью электронного пучка, временем и частотой радиационного воздействия. После радиоллиза, материал размельчался на газоструйной вихревой мельнице специальной конструкции, обеспечивающей отдельную подачу сжатого воздуха и измельчаемого материала. Процесс измельчения частиц происходит в результате столкновения движущихся частиц в воздушном потоке, подобно тому как это происходит в пневмоциркуляционных аппаратах (гл. 2). В результате получается порошок белого цвета с насыпной плотностью 200 г/л и удельной плотностью 2,2 г/см<sup>3</sup>. Конструкция устройства обеспечивает высокий сбор порошка с общим выходом 85 – 88 %.

Анализ микрофотографий порошка ТОМФЛОН, полученных с помощью электронного сканирующего (ЭСМ) и АСМ-микроскопов, показал, что морфология порошка ТОМФЛОН имеет свою специфику. Как видно (рис. 4.15, 4.16), частицы различаются на стадиях радиационного воздействия и последующей механической обработки.

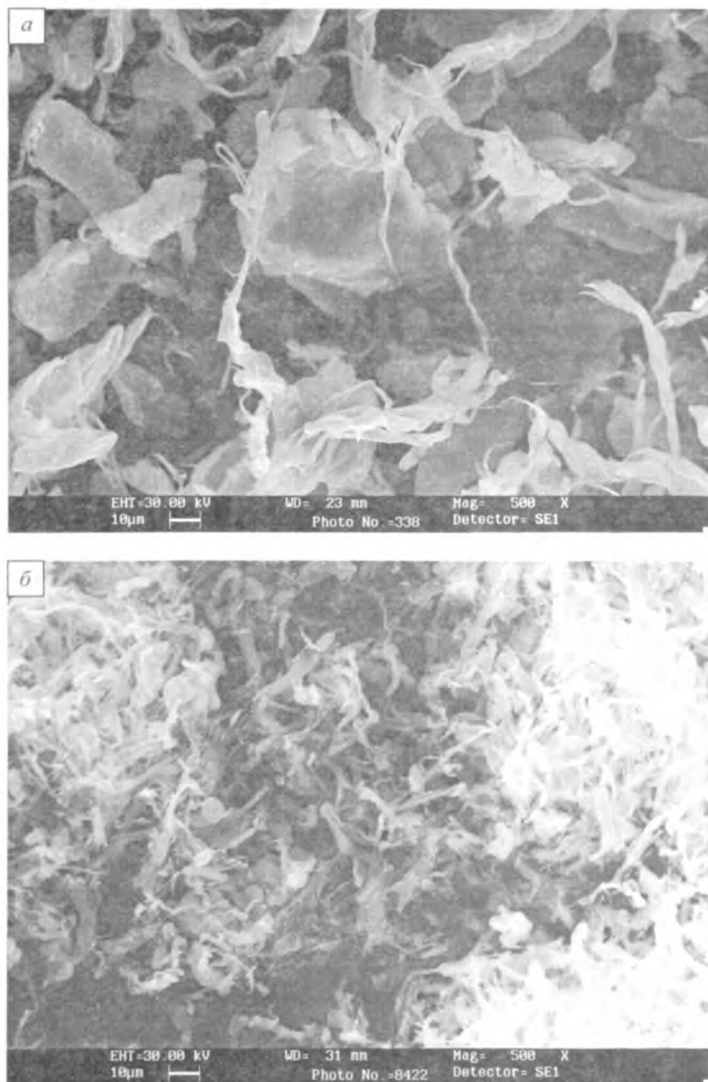


Рис. 4.15. Электронно-микроскопические изображения облученного образца Ф-4 (а) и образца, облученного и затем обработанного в вихревой мельнице (б). Увеличение  $\times 500$

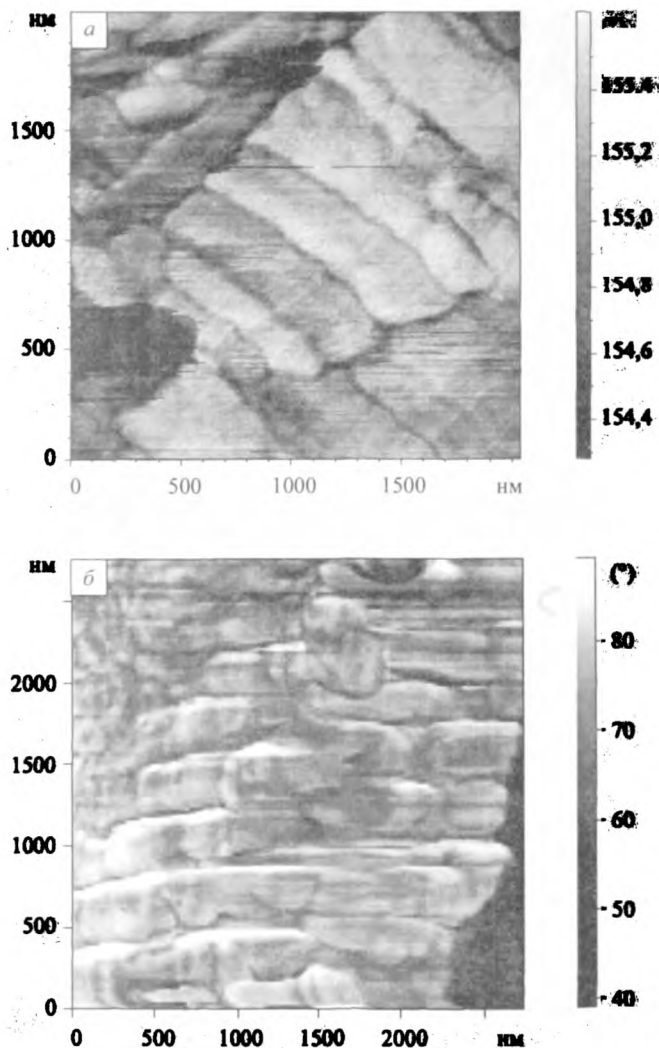


Рис. 4.16. АСМ (фазовый контраст)-изображение участков поверхности частиц облученного образца Ф-4 (а) и образца, облученного и затем обработанного в вихревой мельнице (б)

После облучения частицы порошка имеют форму лоскутов (ширина  $5 \div 30$  мкм, длина  $20 \div 100$  мкм, толщина меньше 1 мкм) и волокон (длиной до 50 мкм и с диаметром  $\sim 0,5$  мкм). Облученный и механически обработанный порошок в соответствии с данными ЭСМ содержит ленты и волокна. Ширина лент  $0,3 - 5$  мкм (лишь отдельные ленты достигают 10 мкм), длина  $5 \div 50$  мкм, толщина меньше 1 мкм. Разброс диаметра волокон достаточно велик – колеблется от 0,5 мкм до 3 мкм, длина же достигает 50 мкм. Как видно, в процессе механической обработки имеет место разбиение крупных частиц. Из АСМ-изображений видно, что частицы облученного образца имеют блочное строение, сами блоки не монолитны и сложены из параллельных пластин (рис. 4.16). Размер блоков, со стороны их выхода на поверхность, имеет величину  $0,3 \times 1$  мкм. Границы между блоками четко очерчены и напоминают трещины. По-видимому, в процессе радиационной обработки в полимере возникают дефекты, которые, по мере их накопления, превращаются в трещины, этот факт наблюдается в блочном ПТФЭ [4.32]. По трещинам идет разрушение частиц при механической обработке. Но разрушение происходит не полное, и трещины наблюдаются в частицах конечного продукта, но при этом имеют место более мелкие блоки  $\sim 0,1$  мкм.

Исследования, выполненные набором физических методов [4.33], обнаруживают полную идентичность молекулярного и супрамолекулярного строения образцов ТОМФЛОНа и образцов промышленного Фторопласта-4. Однако в образцах ТОМФЛОНа обнаружен сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), указывающий на наличие магнитных центров, что характерно для облученных образцов ПТФЭ. Спектр ЭПР представляет собой суперпозицию сигналов пероксидных концевых ( $\sim \text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-O}\cdot$ ) и срединных ( $\sim \text{CF}_2\text{-CF(O-O)}\cdot\text{-CF}_2\cdot$ ) радикалов.

При лазерном воздействии на массивный образец Фторопласта-4 в месте облучения возникает расплавленная зона, из которой выделяется газообразный мономер, микронного размера волокна и частички порошка [4.14]. Исследования порошка, полученного лазерной абляцией, показали, что порошок представляет собой частицы промышленного Фторопласта-4, в котором отсутствуют особенности, характерные для порошков, полученных пиролитическими методами.

#### 4.7. Композитные материалы на основе ультрадисперсных порошков ПТФЭ

Одной из областей применения ПТФЭ являются композиты. Известно, что введение в полимер неорганических наполнителей существенно, до тысячи раз, улучшает износостойкость материала, устраняя одно из технических ограничений применения полимера [4.34]. Основной способ получения композитов – перемешивание порошка ПТФЭ с наполнителями и последующее плавление образованной системы. Поскольку для ПТФЭ характерна высокая вязкость расплава, то добиться хорошей гомогенности системы и исключить агломерацию наполнителей таким способом сложно.

Другой подход получения композитов с участием фторполимерных порошков состоит в механоактивационной обработке смеси ультрадисперсного порошка ФОРУМ и металлического порошка в планетарных мельницах, позволивший получить металлические частицы, капсулированные фторполимерной оболочкой [4.35]. Толщина полимерного слоя – несколько микрон. В процессе механоактивационной обработки полимер закрепляется на поверхности частиц наполнителя химической связью, что приводит к значительному улучшению его термостойкости по сравнению с исходным материалом. Полученный таким образом композит может быть нанесен методом холодного газодинамического напыления на металлическую поверхность изделия, обеспечивая композитное покрытие [4.4, 4.11]. Метод реализуется при комнатных температурах, что позволяет использовать полимерные и полимеркомпозитные материалы, обладающие низкой температурной стойкостью по сравнению с неорганическими веществами. Закрепление композитных частиц на поверхности осуществляется при условии их сверхзвукового разгона, достижение требуемых скоростей обеспечивается специальной аппаратурой. Было получено покрытие композита медь-фторопласт на алюминиевые поверхности [4.4], которое сочетает прочностные, электрофизические, теплопроводные показатели металлической меди и гидрофобные, трибологические свойства фторполимера. Качество покрытия существенно зависит от технологического режима – скорости воздушного потока, времени обработки, размера и формы частиц. Смешение порошка композита с порошком металлической меди в про-

порции 1: 9 существенно улучшает характеристики покрытия и упрощает технологию нанесения. При таком соотношении доля фторполимера не превышает одного процента, следовательно, его высокая стоимость заметно не повлияет на экономические показатели технологии.

Механоактивационный способ получения композита сильно трансформирует исходные частицы металлического порошка, превращая их в пластины размером 30 – 60 мкм, покрытые тонким, микронным слоем ПТФЭ. Такие размеры частиц наиболее удобны для закрепления на поверхности мишени, в то же время пластинчатая форма не является оптимальной как с газодинамической точки зрения, так и с точки зрения взаимодействия частицы с поверхностью подложки. Необходимо использовать другие способы, исключющие деформацию композитных частиц, например метод СК-СО<sub>2</sub>, а также технологии капсулирования неорганических частиц порошком ФОРУМ в пневмоциркуляционных аппаратах [4.36].

Обсуждаемый метод получения металлофторполимерных материалов и покрытий носит принципиально иной характер, по сравнению с известными подходами, основанными на пропитке пористых металлических сплавов фторполимерными суспензиями. Показана [4.4] перспективность метода при нанесении покрытий на скользящие электрические контакты, в частности токосъемники для электрического транспорта (рис. 4.17).



Рис. 4.17. Алюминиевые токосъемники троллейбуса, покрытые медью (слева) и медь с порошком ультрадисперсного ПТФЭ

Помимо металлофторполимерных композитов были получены и другие системы [4.35]: несмешиваемые металлы – политетрафторэтилен (W – Cu – ПТФЭ), металлокерамика – политетрафторэтилен (WC – Cu – ПТФЭ), диборид титана – политетрафторэтилен (TiB<sub>2</sub> – ПТФЭ).



Технология позволяет наносить покрытия на любые крупногабаритные изделия и конструкции. К её ограничениям можно отнести лимитированное сочетание типов подложки и наносимого металла. Хотя метод и не позволяет прямым способом получать покрытия только из фторполимеров, наносимый композитный слой может стать основой (грунтовкой) для закрепления на нем фторопласта, обеспечивая хорошую связку полимера с обрабатываемой поверхностью.

Принципиально иной способ получения композитов на основе политетрафторэтилена реализован в работах [4.37, 4.38]. На моночастицы ФОРУМа наносились металлосодержащие вещества, которые восстанавливаются при нагреве до металлов с образованием дисперсных частиц. Такими соединениями могут быть карбонилы, формиаты, ацетаты металлов, к примеру пентакарбонил железа. Подробная информация о технологии получения композита таким способом изложена в [4.38]. В результате процедуры на поверхности моночастицы появляются наночастицы металла, что хорошо демонстрируют микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4.18). Исследования набором физических методов показали, что неорганические наночастицы, их диаметр не превышает 10 нм, имеют сложную структуру. Помимо металлической сердцевины в оболочке частиц наблюдаются окисные, карбидные, фторидные фазы металлов и фторидная фаза, последняя образуется в местах

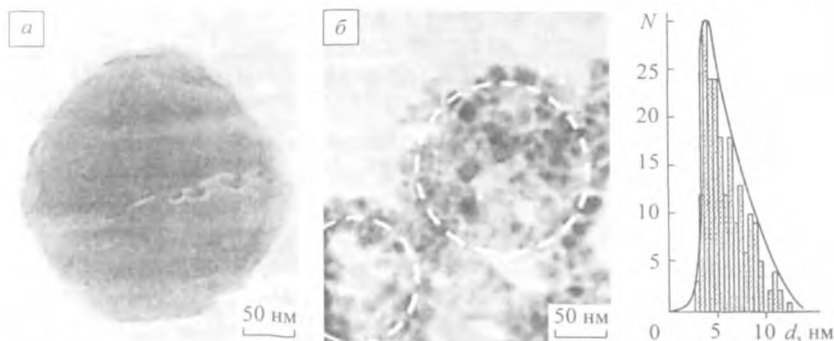


Рис. 4.18. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии частиц ультрадисперсного ПТФЭ без покрытия (а) и с покрытием железосодержащими наночастицами (б), и функция распределения наночастиц по размерам (в) [4.37]

контакта наночастиц со фторполимером. Такие композиты являются противоположностью композитам, полученным механоактивационным способом, где неорганическое соединение покрывалось фторполимером, в данном случае неорганическое вещество капсулируется фторполимером.

Продукты, полученные с применением такой технологии, интересны не только с точки зрения получения наноразмерных материалов с магнитными свойствами, но и дают возможность получать фторполимерные материалы с нанонаполнителями.

Технология СК-СО<sub>2</sub> может быть использована и в процессах формирования полимер-полимерных микрокапсул – микрочастиц, состоящих из ядра и оболочки, материалы которых различаются по своим физико-химическим свойствам. Метод основан на эффекте стабилизации эмульсии парафина в СК-СО<sub>2</sub> при помощи продукта ФОРУМ [39, 40]. Парафин и ФОРУМ помещались в реактор, где создавались условия, соответствующие растворению, и производилось перемешивание реакционной смеси. После вскрытия реактора обнаруживались сферические частицы, изображенные на рис. 4.19. Диаметр частиц – от 50 до 300 мкм и зависит от исходного соотношения компонентов смеси. На изображениях с большим увеличением различима структура поверхности композитных микрокапсул и видны индивидуальные частицы фторполимера, формирующие фторполимерную оболочку. Рентгеновские дифракционные исследования показали, что в дифрактограммах микрочастиц наряду с пиками, характерными для парафина, просматриваются пики, соответствующие ПТФЭ. При этом наблюдаются как высокомолекулярная фракция, так и низкомолекулярная, имеющая пики при малых значениях брэгговских углов. Если предположить, что в частицах имеет место полное разделение фаз парафина и фторполимера, то оно равно нескольким микрометрам. Покрытие носит сплошной характер, хотя имеют место некоторые поры (рис. 4.19).

Рассмотренный во второй главе пневмоциркуляционный метод был применен для получения композитных материалов, содержащих порошок марки ФОРУМ. Но прежде чем обсуждать этот способ, разумно рассмотреть, как обработка в пневмоциркуляционном оборудовании влияет на порошок фторполимера. Порошок был продиспергирован и расклассифицирован в пневмоциркуляционной

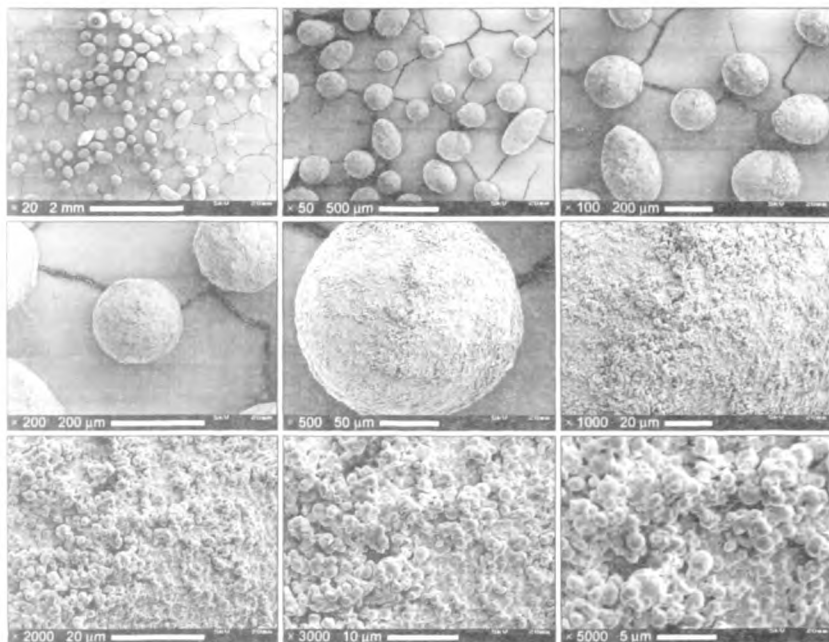


Рис. 4.19. Микрофотографии частиц парафина, капсулированных порошком ФОРУМ [39]

установке «К-05» на несколько фракций:  $d_{ср} \approx 1300$  нм;  $d_{ср} \approx 1100$  нм;  $d_{ср} \approx 900$  нм. В исходном агломерированном материале размер частиц составлял:  $d_{min} \approx 200$  нм,  $d_{ср} \approx 1500$  нм. Размеры частиц определялись методом оптической микроскопии. Следует отметить, что при использованных в аппаратах режимных параметрах рабочего газа (давление на срезе сопла  $P = 0,6 - 0,8$  МПа, расход  $Q = 50 - 60$  нм<sup>3</sup>/ч) процесса измельчения частиц не наблюдается, а происходит только диспергирование агрегатов и агломератов на частицы и дальнейшая классификация их по размерам.

Гранулометрический состав исходных и полученных порошков определялся на приборе «NANOSIZER ZS» (фирма «Malvern», Великобритания), а на приборе «Tristar 3000» (фирма «Micromeritics», США) методом БЭТ определена удельная поверхность. Параметры трех фракций, полученных при разных режимах обработки, таковы:

$d_{\text{ср}} \approx 1600$  нм,  $S_{\text{уд}} = 1,8549$  м<sup>2</sup>/г;  $d_{\text{ср}} \approx 1012$  нм,  $S_{\text{уд}} = 3,3026$  м<sup>2</sup>/г;  
 $d_{\text{ср}} \approx 740$  нм,  $S_{\text{уд}} = 3,8892$  м<sup>2</sup>/г (рис. 4.20).

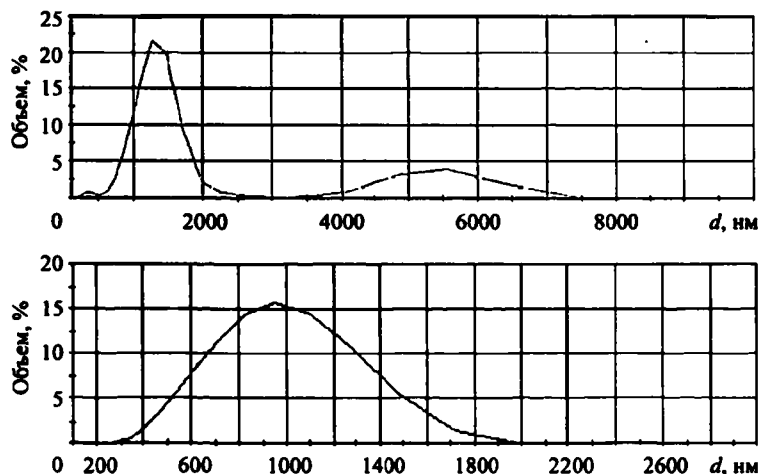


Рис. 4.20. Функции размерного распределения фракций порошка ФОРУМ, вверху – исходный образец, внизу – после обработки на пневмоциркуляционном оборудовании (третья фракция)

Рентгенодифракционным методом на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 было оценено соотношение кристаллической и аморфных фаз исследуемых фракций. Проявляется неявная, почти в пределах ошибки эксперимента, тенденция к увеличению неупорядоченной фазы:  $(17 \pm 5) \%$ ;  $(20 \pm 5) \%$ ;  $(25 \pm 5) \%$ . Как видно, во фракциях с меньшим размером частиц доля аморфной фазы увеличивается. ИК-спектроскопические исследования не обнаруживают значительных изменений спектров, хотя имеет место некоторая вариация интенсивностей компонент. Идентичность поведения фракций наблюдается и в дериватографических исследованиях.

Одновременной обработкой на пневмоциркуляционной установке «К-06» порошков фракций ФОРУМ и микронных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц  $d_{80} \approx 7$  мкм, субмикронных порошков  $\text{Cu}$  с размером частиц  $d_{\text{ср}} \approx 0,35$  мкм (рис. 4.21) и были получены композитные материалы.

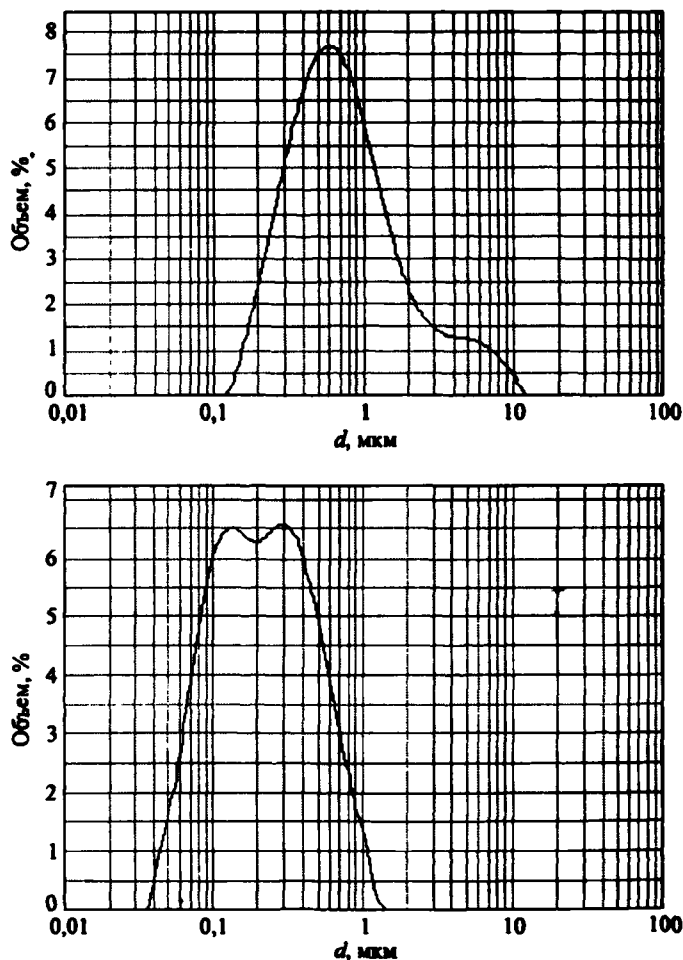


Рис. 4.21. Гранулометрический состав порошка металлической меди и  $\text{Al}_2\text{O}_3$

В аппаратах проводилась обработка порошковой композиция, состоящей из 10 мас. % ультрадисперсного политетрафторэтилена марки ФОРУМ, 20 мас. % оксида алюминия и 70 мас. % меди. Такой состав представляет интерес как электропроводящий материал при

нанесении его в качестве покрытий на металлические поверхности. Используемый порошок меди был чёрного цвета, что связано с поверхностным окислением металлических частиц. Этот факт подтверждают данные ИК-спектроскопии.

Строение композитов исследовалось методом ИК-спектроскопии, при этом использовалась техника вычитания полос, соответствующих составным компонентам. После вычитания остаются полосы (рис. 4.22), отображающие появление новых молекулярных или модифицированных систем вследствие обработки компонент в пневмоциркуляционных аппаратах.

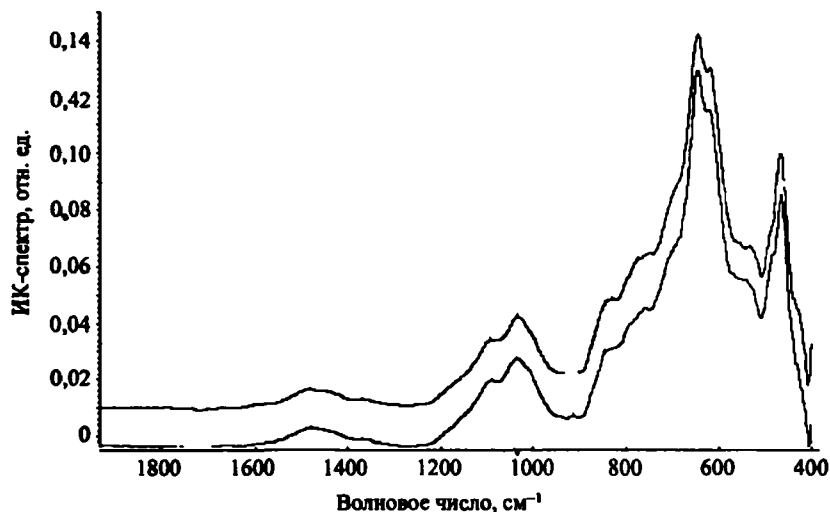


Рис. 4.22. Разностный ИК-спектр композитного материала и исходного порошка ФОРУМ для образцов, обработанных при разных технологических режимах

Во всех изучавшихся образцах композитов в спектрах преобладают полосы поглощения оксида алюминия, что может быть связано с тем, что большая часть медьсодержащего порошка либо оседает на стенках аппарата, либо реагирует с  $Al_2O_3$  или полимером. Сопоставление спектров смеси оксидов, отобранной из корпуса ПЦА и со стенок аппарата, показало их хорошее совпадение, т.е. не происходит преобладающего оседания  $CuO$  на стенках аппарата. Широкие

полосы в области  $1300 - 1600 \text{ см}^{-1}$ , характерные для  $\text{CuO}$  (рис. 4.22), в спектрах смеси оксидов присутствуют. Это означает, что взаимодействие оксидов в спектрах не проявляется. Поэтому разумно предположить, что при обработке композиции в ПЦА происходит взаимодействие полимера с оксидом меди. Поскольку имеет место ослабление интенсивности полосы  $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ , которую связывают с наличием  $\text{CF}=\text{CF}_2$ -группы, можно предположить, что взаимодействие фторполимера с оксидом меди происходит за счет раскрытия двойных связей концевых олефиновых групп.

В ИК-спектрах продукта ФОРУМ наблюдается полоса при  $986 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая симметричные валентные колебания боковых  $\text{CF}_3$ -групп. В спектрах двойного вычитания (рис. 4.22) полоса в этой области сохраняется. В спектрах композиции при двойном вычитании (рис. 4.22) отчетливо видна широкая полоса поглощения в диапазоне  $750 - 900 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к аморфной фазе фторполимера. По форме они отличаются от характерных полос спектра порошка ФОРУМ, что может отображать тот факт, что при обработке меняется характер разупорядоченной фракции полимера.

Из всего вышеизложенного вытекает, что в процессе обработки композиции ФОРУМ+ $\text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{CuO}$  в пневмоциркуляционном аппарате происходят изменения в структуре полимера с образованием новых связей в результате взаимодействия порошка ФОРУМ с оксидами.

#### **4.8. Области применения порошков политетрафторэтилена**

Набор уникальных химических свойств ПТФЭ, сохраняющийся у порошков, полученных отмеченными способами, определяет широкий круг их применения во многих отраслях. Одно из практических направлений состоит во введении в лакокрасочные материалы порошка ПТФЭ, что улучшает ряд эксплуатационных свойств покрытий, полученных с помощью этих материалов, так как увеличивает влаго-, атмосферную и химическую стойкость, повышает трибологические качества [4.41].

Наиболее простой способ использования порошков ПТФЭ для получения покрытий – их механическое втирание на поверхность изделий. Более эффективно втирание на шероховатые поверхности,

в частности, было установлено, что перед нанесением протекторного и гидрофобного слоя на алюминиевые и титановые изделия их следует обработать методом микродугового оксидирования, что приведет к образованию шероховатой оксидной поверхности, на которую хорошо наносится фторполимер [4.10]. Принципиально такой подход применим для получения антипригарных покрытий. Разработаны способы нанесения порошков с помощью распыляющих газов и жидкостей. Так, с использованием порошка типа ФЛУРАЛИТ создан препарат «ФТОРЛОН-270», применимый в качестве сухих смазок для бытового и технического использования.

Порошки ПТФЭ применяются в качестве компонентов композиций при нанесении защитных покрытий на металлические изделия методом электрохимического осаждения [4.42].

Значительная сфера применения порошков ПТФЭ – спорт. Они могут использоваться в качестве смазок, в первую очередь для лыж, при этом порошок может входить в смазку в качестве составной компоненты или как сухая смазка. Особо полезными являются низкомоллекулярные фракции ПТФЭ, уже широко применяемые.

Политетрафторэтилен – единственный из полимерных материалов, обладающих биологической инертностью [4.43], что обеспечивает перспективу применения его в медицине. К медицинским разделам, уже применяющим фторполимеры, относятся: сердечно-сосудистая хирургия, офтальмология, эндоскопия, ортопедия, гематология [4.44]. Значительное место занимают порошки, в первую очередь для нанесения покрытий на протезы, имплантаты, медицинский инструмент. Такие покрытия обеспечивают химическую стойкость инструмента и имплантатов, низкий коэффициент трения в подвижных протезах, предохранение тканей и органов от контактов с чужеродными объектами. Обладая биоинертностью и гидрофобностью, порошки ПТФЭ находят применение в качестве добавок к различным кремам, парфюмерным лакам, что позволяет улучшить качество продуктов. Особо полезно использование порошков в водоотталкивающих кремах. Ведутся исследования по добавлению фторполимерных порошков в зубные пасты, для улучшения их протекторных качеств.

Наибольшее коммерческое применение порошки нашли в качестве добавок к машинным маслам, их применение нацелено на улуч-



шение эксплуатационных условий работы двигателя, экономию горюче-смазочных материалов, улучшение трибологических показателей трущихся деталей, предохранение двигателя от инородных и агрессивных веществ.

Для вывода продукта ФОРУМ на рынок потребовались многочисленные и разнообразные испытания и сертификационные исследования. На рис. 4.23 показано сопоставление коэффициента трения и величины износа для машинного масла, содержащего добавку ФОРУМ, и контрольного образца (без добавки). Как видно, добавка обеспечивает уменьшение коэффициента трения и износа.

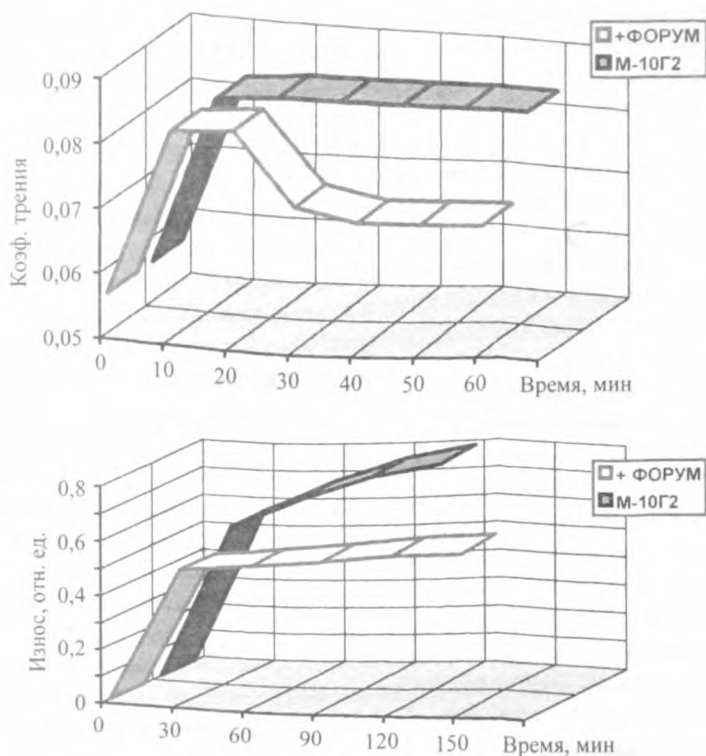


Рис. 4.23. Зависимость коэффициента трения и износа от времени эксперимента для масла с добавкой ФОРУМ и без неё

Стеновыми испытаниями добавки ФОРУМ® было показано, что добавка ФОРУМ® приводит к улучшению всех параметров двигателя (рис. 4.24).

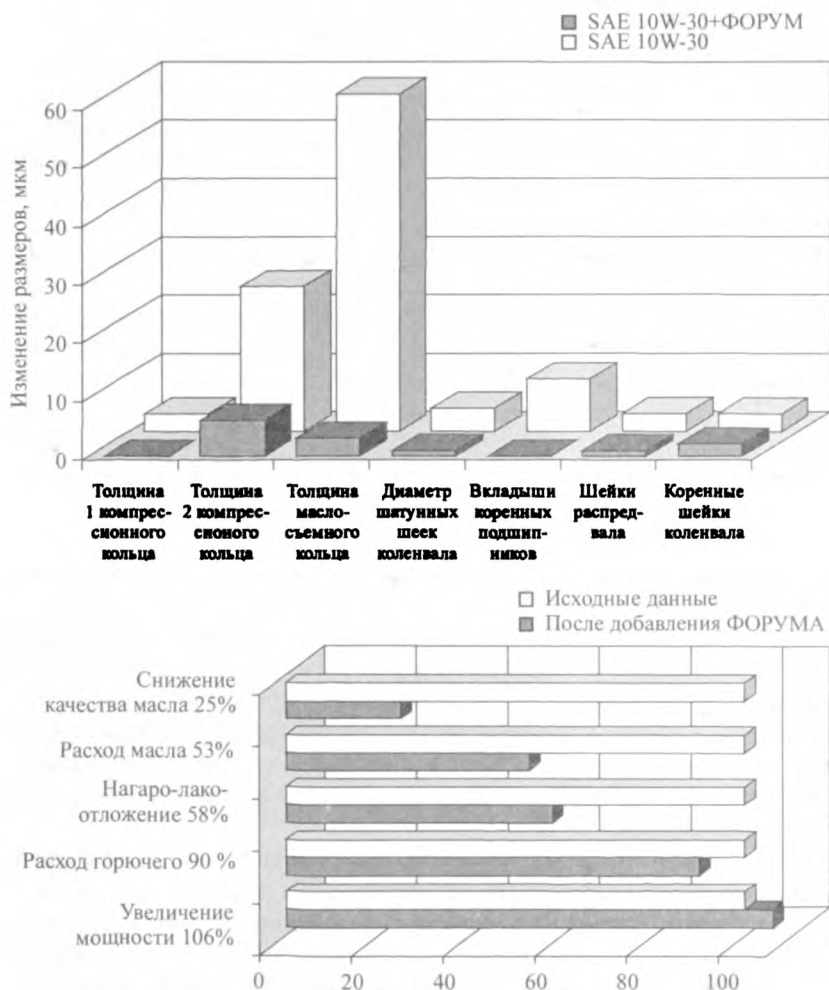


Рис. 4.24. Результаты испытаний ФОРУМ® на легковых автомобилях

Добавка ФОРУМ® прошла весь комплекс испытаний и допущена Государственной межведомственной комиссией к применению на автотранспорте России. Она тестировалась в ряде научных и промышленных организаций России и за рубежом: 25-й ГосНИИ МО РФ (Москва), 21 НИИИ (АТ) МО РФ (Москва), ОАО «Москвич» (Москва), ВНИПТИ АЭК «Динамо» (Москва), ОАО «ВНИИТРАНСМАШ» (С.-Петербург), ОАО «КАМАЗ» (Набережные Челны), Политехнический университет (Харбин, КНР), компания JSN и испытательный центр Nissan (Япония), компании Du Pont и Shamrock (США). Во всех случаях было подтверждено, что добавка существенно снижает износ двигателя; в 2 раза уменьшает угар масла; в два-три раза продлевает ресурс эксплуатации масла; экономит 5 – 10 % топлива; повышает мощность двигателя на 3 – 6 %; увеличивается давление масла на 3 %. В экстремальном режиме эксплуатации, без масла, двигатель может работать до 45 мин, после этого двигатель следует охладить, и его работа без масла может быть продолжена. Натурные испытания двигателя автомобиля КАМАЗ показали, что полная потеря масла двигателем после обработки добавкой ФОРУМ® при максимальной нагрузке приводит к плавной остановке. В дальнейшем необходима лишь замена коренных и шатунных вкладышей. Работа двигателя без добавки ФОРУМ® в экстремальном режиме без масла приводит к резкой остановке с необратимыми повреждениями.

После проведения полного курса испытаний Министерством обороны РФ (Центральное управление ракетного топлива и горючего и Главное автомобильное и бронетанковое управление) принято решение по допуску к применению антифрикционной противоизносной добавки к маслу «ФОРУМ» в двигателях и агрегатах трансмиссии автомобильной техники, поставляемых для федеральных (государственных) нужд.

Полная линейка выпускаемых продуктов составляет двенадцать наименований и частично представлена на рис. 4.25.

Зарубежные фирмы – производители смазочных композиций предлагают ряд ПТФЭ-добавок к машинным маслам. Наиболее популярными являются Slick-50, Slider-2000, Super-X, T-Plus, QMI, NU-Power, Protect, Storm 5 и т.д. Основой смазочных композиций являются порошки ПТФЭ, производимые компанией Du Pont (MP 1000,



**ФОРУМ® для дизельных и бензиновых двигателей.** ТУ0257-001-02698192-94  
**ФОРУМ® для трансмиссий.** ТУ0257-001-02698192-94  
**ФОРУМ® для двухтактных двигателей.** ТУ0257-001-02698192-94  
**СуперФОРУМ® для двигателей с объемом цилиндров более 2,5 л.**  
ТУ0257-006-02698192-99  
**ФОРУМ® для автоматической коробки переключения передач.**  
ТУ0257-007-02698192-2000  
**ФОРУМ® для подшипников.** ТУ0254-003-02698192-98  
**ФОРУМ® для приводов.** ТУ0254-003-02698192-98  
**ФОРУМ - синтетика для двигателей.** ТУ0257-15259672-2004  
**«Сухая смазка» ФОРУМ®.** ТУ2229-004-02698192-2002

**Разработаны совместно с ЦУРПТ МО РФ:**

**ФОРУМ®-В для дизельных и бензиновых двигателей,**  
ТУ-0257-008-02698192-2002  
**ФОРУМ®-В для трансмиссий,** ТУ-0257-008-02698192-2002  
**ФОРУМ®-В для подшипников,** ТУ-0257-009-02698192-2002

Рис. 4.25. Примеры продуктов марки ФОРУМ®,  
выпускаемых с использованием УПТФЭ

MP 1100, MP 1600). Самый тонкий порошок ПТФЭ MP 1100 имеет размер 1,8 – 5 мкм. Основным достоинством порошка УПТФЭ марки ФОРУМ, в сравнении с зарубежными и отечественными аналогами, являются малые размеры моночастиц, среднестатистический размер 0,5 мкм, что особенно важно для моторных масел. Наличие в составе продукта низкомолекулярных фракций облегчает нанесение материала на поверхность и обеспечивает, как показали исследования, хорошую адгезию, в силу особенностей молекулярного строения. Достоинством технологии получения порошка ФОРУМ является и то, что в качестве исходного сырья используются производственные отходы, что решает некоторые экологические проблемы и снижает себестоимость продукта. В настоящее время на предприятиях, производящих фторопласты, скопились сотни тонн сложных для переработки неразлагаемых отходов, что создает определенную экологическую проблему. Стоимость одной заправки добавки ФОРУМ для легкового автомобиля составляет 3 – 5 долларов США, тогда как на отечественном рынке автохимии импортные аналоги доходят до 30 – 50 долларов.

Порошок ТОМФЛОН активно используется в качестве добавок для трансмиссионных масел, применяемых на нефте- и газоперекачивающих станциях, особая эффективность применения добавки характерна для северных районов, поскольку добавка работает и при отрицательных температурах.

## **Глава 5**

### **Организация производства и коммерческой реализации порошковых продуктов**

#### **5.1. Особенности инновационной деятельности в государственных научных организациях**

Государственные, включая академические, научные организации должны заниматься инновационной деятельностью по ряду причин [В.3, В.4, 5.1 – 5.5]. Политический фактор мотивации состоит в том, что инновационный путь развития провозглашен основой для экономики страны и естественно, что научное сообщество должно принимать самое активное участие в этом процессе. Следующий фактор – социальный: государственные научные организации должны представляться социально значимыми в глазах общественности (налогоплательщика), а такое представление вытекает из новых инновационных продуктов, достижений, используемых обществом, а не только самими учеными. Организационный фактор заключается в том, что инновационная деятельность предусматривается учредительными документами научных организаций, включая академические структуры. Наконец, экономический фактор состоит в том, что в нынешних условиях у государства нет возможности финансировать фундаментальные и даже прикладные исследования в требуемом объеме, а инновационная деятельность может обеспечить дополнительное, внебюджетное финансирование. Немаловажен и ситуативный фактор, состоящий в том, что в настоящее время отечественная прикладная наука сильно ослабла и представители академических и университетских организаций частично должны взять на себя прикладные исследования и разработки.

Из условий, необходимых для эффективного ведения инновационной деятельности в государственных научных учреждениях, можно

выделить четыре основных. Первое, являющееся определяющим, – востребованность инноваций со стороны промышленности, бизнеса, общества. Выражаясь математическим языком, это условие является необходимым и достаточным, в отличие от нижеследующих условий, которые могут быть лишь необходимыми. Важным является наличие базы для инновационной деятельности, прежде всего это научно-технические разработки, а также кадры, которые могли бы создавать эти разработки и воплощать их в товарную продукцию. К базе относятся и инновационная инфраструктура, система технопарков, бизнес-инкубаторов, центров трансфера технологий, инновационно-технологических центров. Следующее необходимое условие продуктивной инновационной деятельности – мотивация занятия инновационной деятельностью, особенно это важно для академических исследователей, поскольку основное предназначение Российской академии наук – получение фундаментальных знаний. Четвертое – необходимые правовые, организационные условия, формируемые властью для стимулирования инновационных процессов. К сожалению, многие существующие ныне нормативные документы не только не стимулируют, а сдерживают легитимную инновационную деятельность.

Нынешнее состояние инновационной деятельности и тем более её результативность не вызывают удовлетворения ни у общества, ни у власти, ни у научного сообщества. Причин такой ситуации несколько. В первую очередь, как отмечалось, отсутствует спрос на научно-технические разработки со стороны отечественной промышленности, бизнеса, государства. Другой причиной является ментально-психологический фактор, состоящий в отторжении многими исследователями инновационной деятельности. Можно отметить и слабую мотивацию для занятия исследователей инновациями в научных организациях. Дополнительным препятствием является профессиональная неподготовленность научных работников к инновационной деятельности из-за отсутствия требуемого опыта и знаний по инновационному менеджменту. Слаба инновационная инфраструктура, предназначенная для поддержки инновационных процессов в государственных научных организациях. Еще одной из сложностей является сильная конкуренция, особенно на международном высокотехнологичном рынке, к которой не готово большинство отечественных разработчиков.

В настоящее время в государственных научных организациях сформировалось несколько форм инновационной деятельности: хозяйственные договоры; исследования по инновационным грантам; собственное производство; лицензионные продажи патентов и ноу-хау; малые инновационные предприятия, включая совместные; стратегическое партнерство с внешним партнером. К сожалению, существуют документы, значительно ограничивающие легитимную инновационную деятельность в государственных научных организациях практически по всем упомянутым формам. Их происхождение связано с несовершенством и противоречивостью законодательства, бюрократическими несуразностями, противоречием позиций разных ведомств и министерств.

Бизнес, основанный на реализации новых научно-технических разработок, наиболее рискованный и сложный в силу своей комплексности. Весь путь от получения научных знаний до получения прибыли можно разбить на четыре этапа [В.3, В.4]. Первый, академический, состоит в получении знаний, из которых вызревает научная идея и просматривается практическая перспектива её реализации. Этап заканчивается патентами, публикациями, оформлением защиты интеллектуальной собственности в форме ноу-хау. На втором, технологическом, этапе принципиальная идея воплощается в «железо»: создается необходимое оборудование, разрабатываются технологические регламенты, выпускается прототип товарного продукта и проводятся его испытания. Третий, производственный, этап состоит в организации производства товарного продукта, а четвертый, коммерческий, – в реализации продукта на рынке.

## **5.2. Организация производства ультрадисперсных порошков пневмоциркуляционным методом**

Многолетние теоретические и экспериментальные исследования [2.1 – 2.6, 2.9 – 2.11, 2.16] позволили разработать целое поколение оригинальных пневматических установок с возможностью выполнения основных технологических операций порошковой технологии в области субмикронных частиц (измельчение, классификация, смешивание, получение композитов, конвективная сушка, гранулирование и др.). Объем загрузки пневмоциркуляционных аппаратов со-



ставляет до  $0,3 \text{ м}^3$ , давление подаваемого газа  $8,0 - 10,0 \text{ МПа}$  и расход до  $1500 \text{ м}^3/\text{ч}$ , скорость вращения ротора до  $15\,000 \text{ мин}^{-1}$ . Производительность установок, в зависимости от требуемого дисперсного состава готового продукта, находится в пределах  $50 - 100 \text{ кг/ч}$ .

Особенностью разработанных аппаратов является возможность совмещения процессов измельчения и фракционирования порошков в сепарационных элементах. При этом достигнуты достаточно низкие удельные энергозатраты ( $10 - 15 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ ) и высокая производительность получения порошков с субмикронными размерами частиц ( $\delta_{97} < 1 \text{ мкм}$ ). Гранулометрический состав некоторых полученных порошков приведен ранее в табл. 2.2.

Для сравнения зарубежные аппараты «ROTO-JET® FLUID BED JET MILL» американской компании «Fluid Energy Processing and Equipment Company» предназначены для получения порошков с размерами от  $0,5$  до  $40 \text{ мкм}$ . Мельница модели «Fluidised Bed Opposed Jet Mill AFG» японской компании «Hosokawa Alpine» предназначена для производства порошковых материалов с распределением частиц по размерам в диапазоне от  $5$  до  $200 \text{ микрон}$ . Мельница сухого измельчения абразивных материалов модели «Dry Pearl Mill ATR» той же фирмы предназначена для получения продуктов с размером частиц  $\delta_{80} < 2 \text{ мкм}$ . Данные взяты с официальных сайтов компаний и их рекламных проспектов.

Разработанные пневматические циркуляционные установки были изготовлены и внедрены на следующих предприятиях и в научных организациях: ООО «Полином» (г. С.-Петербург); ОАО «Органика» (г. Новокузнецк); ФГУП «Сибирский химический комбинат» (г. Северск); ОАО «Томский химфармзавод»; ОАО «Анжеро-Судженский фармзавод»; Институт проблем материаловедения (г. Киев); НПО «Порошковой металлургии» (г. Минск); НИИ полимеров (г. Владимир); НПО «Полимер» (г. Дзержинск); Центр биологии активных веществ (г. Купавна); ОАО «Томский нефтехимический комбинат»; ФГУП «Научный центр порошкового материаловедения» (г. Пермь) и др. Общее число реализованных установок – более  $30$  единиц.

Разработана технология производства абразивных субмикронных микропорошков, реализованная на специально созданном малом инновационном предприятии ООО «Научно-производственное объединение “Мипор”» (г. Томск). Фотография опытно-промышленной

установки приведена на рис. 5.1. С 1998 года выпускаются и реализуются на подшипниковые предприятия России партии супертонких нормированных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки «АМПЭК», предназначенные для изготовления абразивных инструментов, а также для непосредственной обработки поверхностей изделий, шлифования подшипников и других деталей различного назначения. Впервые в мире в промышленном масштабе выпускаются порошки с размером частиц меньше 100 нм по удельной поверхности (табл. 5.1), полученные физико-механическими методами.



Рис. 5.1 Опытно-промышленная установка ПЦА-3

Таблица 5.1

**Сравнение порошков оксида алюминия  
с российскими и зарубежными аналогами по техническим характеристикам**

Наименование продукции	Фирма-производитель	Основная характеристика
Оксид алюминия (для шлифпорошков)	ООО «НПО «Мипор»»	$\delta_{97} = 0,2 \text{ мкм}$ ; $\delta_{97} = 0,3 \text{ мкм}$
	«К. С. Abrasive Company», США	$\delta_{97} = 2 - 5 \text{ мкм}$
	ОАО «Бокситогорский глинозём»	$\delta_{97} = 1 - 10 \text{ мкм}$
	ООО «Инокс»	$\delta_{97} > 5 \text{ мкм}$

Абразивные субмикронные и микропорошки «АМПЭК» различной дисперсности выпускаются в соответствии с ТУ 3980-003-20690320-2005 (рис. 5.2). Порошки «АМПЭК» прошли полный цикл сертификационных испытаний и на них получен Сертификат соответствия РОСС RU.АЯ08.Н00847 и разрешение на применение Знака соответствия Системы сертификации ГОСТ Р при добровольной



Рис. 5.2. Готовая партия порошка АМПЭК-М0,5 ( $\delta_{90} = 0,5 \text{ мкм}$ )

сертификации продукции. Порошки поставляются на ведущие предприятия подшипниковой отрасли России: ОАО «Завод авиационных подшипников», ОАО «Завод специальных подшипников», ЗАО «ИнструментАлмазИнвест» (г. Самара); ОАО «ШАР ЕПК» (г. Волжский); ОАО «Томский подшипник» (г. Томск); ЗАО «Курская Подшипниковая Компания» и др.

На базе ООО «НПО «Мипор»» организовано производство легирующих материалов на основе нитрида кремния с повышенным содержанием азота. На легирующий материал на основе нитрида кремния получен Сертификат соответствия РОСС RU.MP02.H1509 и разрешение на применение Знака соответствия Системы сертификации ГОСТ Р при добровольной сертификации продукции. На рис. 5.3 и 5.4 представлены фотографии процесса выгрузки синтезированного ферронитрида кремния (азотированного ферросилиция) и участок синтеза легирующих материалов на производственных площадях ООО «НПО «Мипор»».



Рис. 5.3. Выгрузка синтезированного ферронитрида кремния

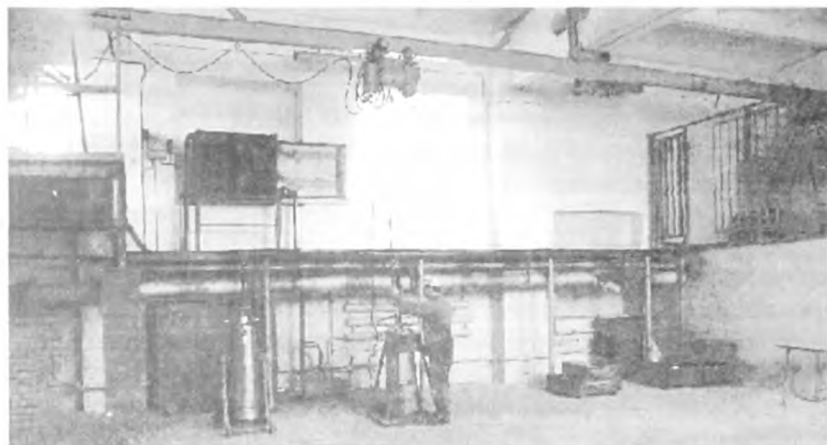


Рис. 5.4. Участок синтеза легирующих материалов

Сравнение по техническим характеристикам ряда выпускаемых продуктов с российскими и зарубежными аналогами приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

## Сравнение выпускаемой продукции с аналогами

Наименование продукции	Фирма-производитель	Основная характеристика
Ферронитрид кремния (для легирования)	ООО «НПО «Мипор»»	Содержание азота 18 – 30 %
	«Gilin dowell science and technology company Ltd», Китай	Содержание азота 18 – 30 %, низкая плотность и прочность
Нитрид кремния (для керамики и покрытий)	ООО «НПО «Мипор»»	$\delta_{97} < 1,0 \text{ мкм}$
	«Atlantic Equipment Engineers», США	$\delta_{97} = 1 - 5 \text{ мкм}$
Нитрид хрома (для легирования)	ООО «НПО «Мипор»»	Содержание азота 18 – 20%, чистота по кислороду
	«Delancshow», Франция	Содержание азота 9 – 13 %
	Феррохром «Yancheng», China	Содержание азота 8 – 10 %

Современные технологии получения лекарственных препаратов базируются на ряде операций, от которых зависит лечебное действие, например скорость усвоения, что предопределяет лечебный успех и продвижение на рынке. К таким операциям относятся: диспер-

гирование получаемых субстанций для последующего выделения необходимых по размеру частиц фракций; подготовка высококачественных смесей из тонкодисперсных и субмикронных порошков; «высокоточная» сушка до заданного влагосодержания; гранулирование тонкодисперсных порошков. Зачастую обеспечение нужных фармакологических параметров требует совмещения операций. Универсальность пневмоциркуляционного метода обеспечивает его применение при переработке лекарственных субстанций, требующих особого подхода. Были решены следующие проблемы: сушка склонных к термодеструкции материалов (аминоамид, пентоксифеллин и др.); получение высококачественных смесей лекарственных субстанций (коэффициент неоднородности менее 3 %); гранулирование ряда лекарственных композиций.

При участии авторского коллектива были разработаны, изготовлены и поставлены технологические линии и установки на фармацевтические предприятия: Томска, Анжеро-Судженска, Бийска, Новокузнецка [2.16, 2.17]. На этих предприятиях в настоящее время выпускаются следующие лекарственные препараты: азалептин ( $\delta_{97}=160$  мкм), циннаризин ( $\delta_{97}=15$  мкм), нозепам ( $\delta_{97}=15$  мкм), аспирин ( $\delta_{97}=200$  мкм), сальбутамол ( $\delta_{97}=5$  мкм), а также мезапам, иодантипирин, бензонал и другие. С использованием разработанной технологии производится измельчение травы термопсиса, корня аира, коры крушины, применяемых в качестве лечебных и профилактических препаратов.

Товарными продуктами данной научно-технической разработки стали не только получаемые порошки, но и созданное авторами оборудование, широко применяемое на ряде различных производств, а также технологические ноу-хау, разработанные для большого числа продуктов. Наиболее эффективной организационной формой стало создание малых инновационных предприятий.

### **5.3. Организация производства и реализация продуктов на основе электровзрывных нанопорошков**

Знания, полученные в процессе проведенных исследований, позволили создать технологию производства электровзрывных нанопорошков с производительностью до 1500 кг в год и организовать их

производство и продажу на международном и российском рынках. Блок-схема установки приведена на рис. 5.5, а фрагмент цеха по производству нанопорошков изображен на рис. 5.6.



Рис. 5.5. Блок-схема установки по получению порошков методом ЭВП

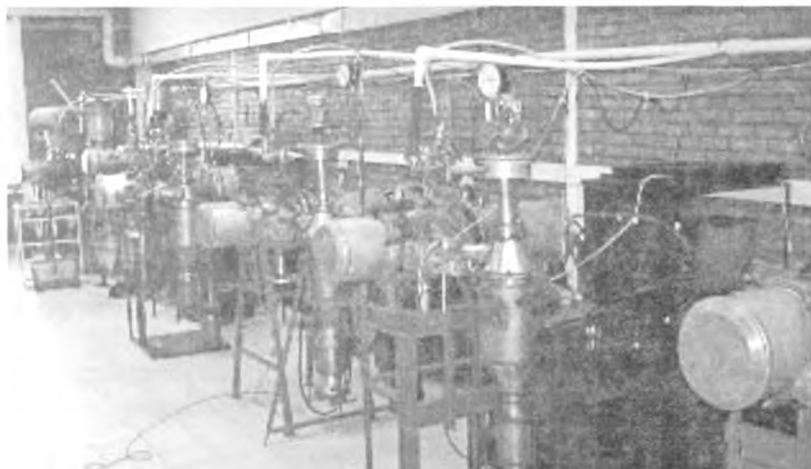


Рис. 5.6. Фотография фрагмента цеха по производству электровзрывных нанопорошков

Установка для производства нанопорошков методом электрического взрыва (рис. 5.7) состоит из секции 1, в которой находится катушка с проволокой 12, механизм подачи проволоки 13. В секции 2 расположены низковольтный электрод 14 и высоковольтный электрод 15, высоковольтный изолятор 16. В секциях 3 и 4 соответственно расположены коммутатор 17 и высоковольтный ввод 18 с кабелями 19. Кабели соединены с генератором импульсных токов 5. Блок 6 – форвакуумная система, 7 – фильтр для извлечения порошка из газового потока, 9 – центробежный вентилятор, обеспечивающий движение газа по всему контуру.

Предварительно установка вакуумируется при помощи системы 5 и заполняется рабочим газом. Включается электродвигатель 10 и под воздействием вентилятора 9 начинается циркуляция газа по установке (движение газа на рисунке обозначено стрелками). При включении электродвигателя механизма подачи начинается вращение роликов 13, проволока 20 начинает свое движение. При этом снимаются, с помощью устройства 13, остаточные напряжения и проволоке придается форма спирали. Проволока 20, выходя из устройства деформации 13, сохраняет заданную форму и движется в направлении электрода 14. В то же время на электрод 16 подается высокое напряжение от 5. При достижении проволокой электрода 15, через зазор электродов 17, проволоку, зазор между заземленным электродом 14 и проволокой формируется электрическая цепь. Расстояния между всеми зазорами выставляется таким, чтобы при подходе проволоки к электроду 15 на расстояние 3 – 5 мм происходил их пробой под действием рабочего импульса высокого напряжения. В результате прохождения импульса тока через проволоку происходит ее взрывообразное разрушение. Продукты взрыва, представляющие собой аэрозоль, через окно 22 и трубопровод 11 прямого хода под действием потока газа поступают в фильтр 7. В фильтре в основном они оседают на ребра 21. Поток газа, очищенный от частиц, через трубопровод 11 обратного хода поступает назад в установку. Цикл будет периодически повторяться, пока на катушке 12 не закончится проволока. Порошок, оседая на ребрах 21 фильтра, набирает массу и под воздействием вибрации, возникающей при работе установки, осыпается в стакан 8, накапливаясь в нем – 22.



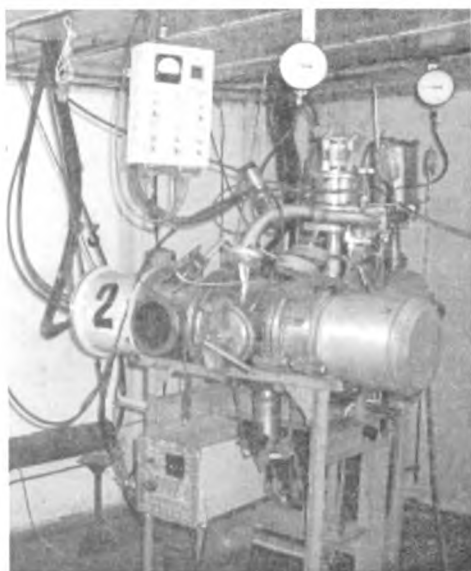
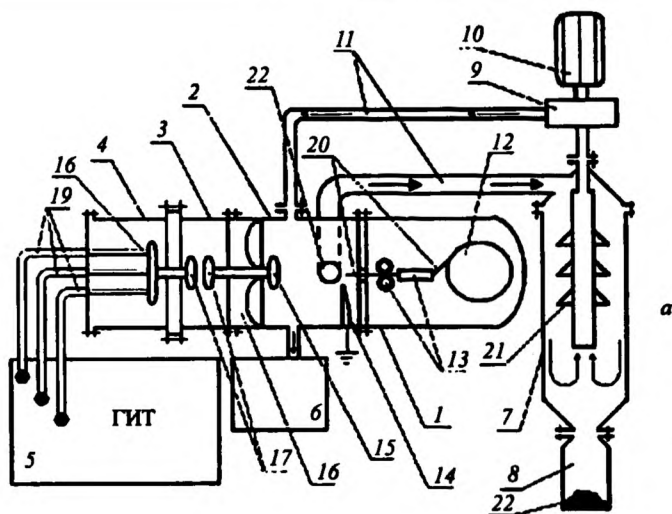


Рис. 5.7. Принципиальная схема (а) и фотография (б) установки для получения нанопорошков

Установка для производства порошков методом электрического взрыва (рис. 5.7) имеет следующие технические характеристики:

1. Потребляемая мощность  $\sim 0,5$  кВт·ч на 1 кг нанопорошка.
2. Производительность (по нанопорошку алюминия) –  $0,3$  кг/ч.
3. Занимаемая площадь около  $10$  м<sup>2</sup>.
4. Режим работы – автоматический.

Технологические характеристики некоторых нанопорошков, производимых электровзрывной технологией, представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Характеристики некоторых ЭВП-порошков

Порошок	Al (Alex)	AlN/TiN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	Ni	Zn
Средний размер частиц регулируется в интервале, нм	80 – 150	30 – 50	30 – 50	30 – 50	30 – 50	30 – 200
Содержание активного металла (химического соединения), мас. %	$\geq 92$	Регулируется от 10 до 100	Регулируется от 10 до 100 ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$\geq 90$	$\geq 95$	$\geq 90$
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	От 8 до 18	От 20 до 48	От 20 до 45	12	7.5	От 4,1 до 28

Для производства электровзрывных нанопорошков создано инновационное предприятие ООО «Передовые порошковые технологии» ([www.nanosized-powders.com](http://www.nanosized-powders.com)). По итогам ежегодного конкурса американского журнала «R&D Magazine» в 2000 году электровзрывные нанопорошки металлов вошли в число 100 лучших наукоемких продуктов рынка США. Нанопорошки выпускаются по ТУ 1791-002-36280340-2005 и имеют Сертификат качества и Паспорт безопасности вещества, составленный по директиве Европейского Сообщества 91/155.

Для производства фильтровального материала и продукции на его основе организовано малое инновационное предприятие ООО «Аквазон» (см. [www.aquavallis.com](http://www.aquavallis.com)). Организован и действует производственный участок и изготовлены партии фильтровального ма-

#### **5.4. Организация производства и коммерческой реализации фторполимерных порошков**

Все особенности и проблемы внедрения высокотехнологичных разработок проявились при организации производства и коммерциализации продукта ФОРУМ, что относится и к рассмотренным выше порошковым продуктам. Они прошли все стадии реализации научно-технической разработки: академическую, технологическую, производственную, коммерческую. Прохождение первых стадий не означает, что они пройдены безвозвратно, вполне возможен возврат к новым исследованиям и технологическому совершенству даже после того, как продукт вышел на рынок.

Работа по получению продукта ФОРУМ вытекала из проведенных фундаментальных исследований термических свойств ПТФЭ, в результате которых было установлено, что, вопреки общепринятому мнению, возможно получение ультрадисперсных порошков ПТФЭ из газовой фазы. Сразу же продукт прошел натурные испытания на собственных автомобилях разработчиков, и было установлено, что его добавление в моторное масло благоприятно сказывается на работе двигателя, включая экономические показатели. Впоследствии эти факторы полностью подтвердились многочисленными испытаниями и тестами (раздел 4.8) и выявили возможность применения материала в качестве ресурсосберегающих добавок в машинные масла.

Понимание прикладной перспективы продукта сформировалось в конце советского, начале реформаторского периодов, поэтому разумными представлялись действия авторов – передать разработку на промышленные предприятия Минсредмаша и Минхимпрома. По сути, была предпринята попытка использования лицензионной формы реализации, с той особенностью, что институт передавал разработку для внедрения бесплатно. И хотя имелась положительная рекомендация коллеги Минсредмаша, соответствующие предприятия министерства отказались внедрять разработку. Причин тому несколько: во-первых, средмашевские предприятия хорошо жили в советский период, и у них не было интереса и мотива заниматься маломасштабными, необоронными проектами, во-вторых, сработал «артельный патриотизм» – разработка пришла со стороны, не из своего ведомства. Предприятия, занимавшиеся выпуском машинных масел,

#### **5.4. Организация производства и коммерческой реализации фторполимерных порошков**

Все особенности и проблемы внедрения высокотехнологичных разработок проявились при организации производства и коммерциализации продукта ФОРУМ, что относится и к рассмотренным выше порошковым продуктам. Они прошли все стадии реализации научно-технической разработки: академическую, технологическую, производственную, коммерческую. Прохождение первых стадий не означает, что они пройдены безвозвратно, вполне возможен возврат к новым исследованиям и технологическому совершенству даже после того, как продукт вышел на рынок.

Работа по получению продукта ФОРУМ вытекала из проведенных фундаментальных исследований термических свойств ПТФЭ, в результате которых было установлено, что, вопреки общепринятому мнению, возможно получение ультрадисперсных порошков ПТФЭ из газовой фазы. Сразу же продукт прошел натурные испытания на собственных автомобилях разработчиков, и было установлено, что его добавление в моторное масло благоприятно сказывается на работе двигателя, включая экономические показатели. Впоследствии эти факторы полностью подтвердились многочисленными испытаниями и тестами (раздел 4.8) и выявили возможность применения материала в качестве ресурсосберегающих добавок в машинные масла.

Понимание прикладной перспективы продукта сформировалось в конце советского, начале реформаторского периодов, поэтому разумными представлялись действия авторов – передать разработку на промышленные предприятия Минсредмаша и Минхимпрома. По сути, была предпринята попытка использования лицензионной формы реализации, с той особенностью, что институт передавал разработку для внедрения бесплатно. И хотя имелась положительная рекомендация коллеги Минсредмаша, соответствующие предприятия министерства отказались внедрять разработку. Причин тому несколько: во-первых, средмашевские предприятия хорошо жили в советский период, и у них не было интереса и мотива заниматься маломасштабными, необоронными проектами, во-вторых, сработал «артельный патриотизм» – разработка пришла со стороны, не из своего ведомства. Предприятия, занимавшиеся выпуском машинных масел,

также не проявили интереса, поскольку добавка повышала ресурс масла, уменьшая его потребность, что шло вразрез с экономическими интересами производителей масел. Фактором, отталкивающим производителей от реализации разработки, было и отсутствие в стране рынка для нового высокотехнологичного продукта, который следовало создавать.

В сложившейся ситуации у разработчиков остался единственный путь – организовывать собственное производство. Такому решению способствовала сложившаяся в девяностые годы социально-экономическая ситуация, когда академическим институтам требовалось выживать из-за недостаточного бюджетного финансирования, а реализация собственных разработок представлялась реальным выходом из сложной ситуации. Следует отметить, что у авторов разработки, как и у всех советских исследователей, отсутствовал опыт производственной и коммерческой деятельности. Сложности начались на технологическом этапе, когда потребовалось оборудование, которое промышленностью не производилось. Были сконструированы и изготовлены реакторы, смесители и другие необходимые устройства. На рис. 5.9 изображены установки по производству ультрадисперсного порошка ФОРУМ на опытном производственном участке Института химии ДВО РАН.

По мере развития производства происходило совершенствование оборудования и технологии, разрабатывались и изготавливались новые типы аппаратуры, более производительной и менее затратной. В этот же период были проведены действия, направленные на защиту интеллектуальной собственности – получены патенты на метод, продукт, соответствующее оборудование, свидетельство на товарный знак. Сотрудники лаборатории-разработчика по совместительству работали на участке, созданном как неструктурное подразделение лаборатории. На первом этапе это обеспечивало рост производства и устраивало разработчиков, однако со временем возникли ограничения, основным из которых стала сложность массовой реализации продукта на розничном рынке. К этой деятельности сотрудники участка были наиболее не подготовленными.

Выход был найден в переходе к другой организационной форме – стратегическому партнерству с внешней коммерческой структурой. В рамках договора, заключенного между институтом и коммерческой



Рис. 5.9. Установки по получению ультрадисперсного порошка ПТФЭ на опытном производственном участке Института химии ДВО РАН

организацией, предусматривалось совместное производство и реализация продуктов, при этом были распределены обязанности участка, лаборатории, института и коммерческой фирмы, распределены затраты и прибыли. Подробно взаимоотношения действующих лиц стратегического партнерства описаны в [В.3, В.4]. Общение исследователей с профессиональными коммерсантами позволило быстро решить ряд проблем и поднять производство и реализацию продукта на более высокий уровень. Однако через некоторое время возникли противоречия, прежде всего из-за ментального несоответствия партнеров: коммерсанты, вложив определенные средства в продвижения продукта, стремились извлечь максимальную выгоду, вопреки развитию производства и проведению необходимых исследований.

Разработчики были вынуждены вернуться к прежней форме – собственному производству, но уже на другом: организационном, производственном, коммерческих уровнях. Была организована система сбыта продукта через дилеров, товар стал экспортироваться в

Японию, Южную Корею, Китай. В других городах (Новосибирске и Самаре) были созданы малые инновационные предприятия, производящие продукт на основе порошка произведенного в Институте химии ДВО РАН. В институте осталась сосредоточенной производственная часть, тогда как снабженческая компонента и коммерческая реализация проводились сторонними организациями на договорной основе.

Следует отметить, что произошедшие организационные превращения вполне закономерны, они проявились, в той или иной степени, и при организации производства электровзрывных нанопорошков и пневмоциркуляционных порошковых продуктов. Вариация организационных форм малого инновационного производства является разумной реакцией на меняющиеся внешние и внутренние обстоятельства.

Товарным продуктом стали масляные суспензии ультрадисперсного порошка ФОРУМ, используемые в различных областях, но в первую очередь на автотранспорте. Авторы были вынуждены обратиться к этому продукту, поскольку рынок порошков очень узкий, специализированный, с высокой конкурентностью. Производство продуктов автохимии существенно расширил рынок, но привел к усложнению производства конечного продукта.

### **5.5. Экономический и социальный эффекты производства ультрадисперсных и наноразмерных порошков**

Проведенные авторским коллективом исследования позволили разработать технологии, создать оборудование, необходимое для организации производства субмикронных и наноразмерных порошков и товарных продуктов на их основе. Созданные производства и организованная реализация продукции имеют не только экономический результат, но и социальное значение.

Разработка новых методов получения и переработки субмикронных и нанопорошков пневмоциркуляционным методом позволила организовать выпуск товарных продуктов и их поставку заказчикам в течение более десяти лет. С целью эффективного производства порошков, при участии авторов, было создано малое инновационное предприятие ООО «НПО «Мипор»» (г. Томск). В период 2002 – 2007

годов на нем произведено и поставлено на предприятия промышленности России более 200 т продукции на общую сумму свыше 100 млн руб. Разработанные при участии авторов технологии были реализованы на ряде малых инновационных предприятий г. Томска, что обеспечило наработку и реализацию более 30 т качественных красителей и наполнителей декоративно-строительных материалов на основе натурального минерального сырья. Переработано более 2 т разнообразных природных и химических субстанций, использовавшихся для производства отечественных лекарственных препаратов. Оценочная стоимость продуктов, выпущенных с использованием этой технологии, исчисляется в сотни миллионов рублей. Только на ОАО «Органика» (г. Новокузнецк) поставлены и длительное время эксплуатируются 9 установок по переработке азалептина, циннаризина, нозепама, аспирина и других лекарственных субстанций. Однако не менее важно и то, что технология обеспечивает возможность производства качественных отечественных лекарственных препаратов.

Отработанная технология синтеза порошков с высоким содержанием азота для легирования сталей позволила выпустить опытные партии порошковых легирующих материалов на основе нитрида кремния с содержанием азота до 30 %. Продукт используется на ряде металлургических предприятий страны, где получил высокую оценку потребителей и может дать экономический эффект в сотни миллионов рублей. За период 2004 – 2008 годов продано продукции стоимостью до 45 млн руб. в год.

Основными потребителями выпускаемых ООО «НПО «Мипор»» субмикронных порошков являются предприятия точного машиностроения, металлургии, авиакосмической промышленности, производители оборонной техники, микроэлектроники, научно-исследовательские организации. Получение нанодисперсных компонентов в промышленных масштабах обеспечило развитие в России новых технологий высокоточной финишной шлифовки прецизионных деталей, производства высококачественных наполнителей композиционных материалов, высокоактивных биологических добавок с регулируемой усвояемостью, новых функциональных и конструкционных керамических материалов, тугоплавких соединений, износостойких и защитных покрытий.



Товарным продуктом являются не только порошки, но и созданные установки и технологии переработки большого перечня различных материалов. Разработанные и изготовленные установки были внедрены в ряде крупных и малых инновационных предприятий, научных организациях: ООО «Полином» (г. С.-Петербург); ОАО «Органика» (г. Новокузнецк); ФГУП «Сибирский химический комбинат» (г. Северск); ОАО «Томский химфармзавод»; ОАО «Анджеро-Судженский химфармзавод»; НПО «Порошковой металлургии» (г. Минск); Институт проблем материаловедения (г. Киев); НИИ полимеров (г. Владимир); НПО «Полимер» (г. Дзержинск); Центр биологии активных веществ (г. Купавна); Ассоциация «Приоритет» (г. Тольятти); ОАО «Томский нефтехимический комбинат»; ФГУП «Научный центр порошкового материаловедения» (г. Пермь) и др. Общее количество изготовленных аппаратов различного назначения – более 30 единиц стоимостью свыше 40 млн руб. Значительно меньшая стоимость технологического оборудования и производимых порошков, высокие характеристики и качество продукции обеспечивают устойчивый спрос на российском и мировом рынках. Это подтверждается долгосрочным деловым сотрудничеством с лидерами российской промышленности: ОАО «Завод авиационных подшипников», ОАО «ИнструментАлмазИнвест» (г. Самара); ЗАО «Курская Подшипниковая Компания»; ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат», «Магнитогорский метизно-металлургический завод»; ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат»; «Западно-Сибирский металлургический комбинат», ОАО «Органика» (г. Новокузнецк) и др.

Электровзрывные нанопорошки, выпускаемые специально созданным малым инновационным предприятием ООО «Передовые порошковые технологии» (г. Томск), поставляются отечественным и зарубежным организациям и фирмам, в частности «Argonide Corp.», США; «Wah Lee Industrial Corp.», Тайвань; «ABB Corp. Research», Швеция; «DGA – Centre Etudes de Gramat», Франция; «Chartered Ammunition Industries PTE LTD», Singapore и др. В 2006 году подписан договор о поставке на постоянной основе нанопорошков цинка с бельгийским концерном «Umicore» в количестве 200 кг/год. Объем поставок нанопорошков металлов в 2004 – 2007 годах составил около 1000 кг/год на сумму около 12 млн руб.

Поставка порошков проводилась по программе «Initiatives for Proliferation Prevention» Министерства энергетики (DOE) США с «National Renewable Energy Lab.», США, контракты ААХ-0-29631-01 от 14.12.99, на сумму \$ 416 500; ААТ-0-031611-01 от 15.12.01 на сумму \$ 230 000; контракт ААТ-2-32607-01, от 12.08.2002 г. на сумму \$ 150 000. Продукция реализовывалась по контрактам № 2001911 от 9.01.2002 г., на сумму \$ 60 000 и № 2001914 от 1.11.2002 г. на сумму \$ 41 259,4 с «Jiaozuo Banlu nanometer materials engineering, Ltd», Китай. С «Argonide Corp.» контракты № 643/7021001181/00001 от 03.07.00, на сумму \$ 100 000, № 634/7021001181/00002 от 13.04.01 на сумму \$ 100 000. Общая сумма выручки по контрактам составила 39,7 млн руб.

Организовано и успешно функционирует малое инновационное предприятие ООО «Аквазон», г.Томск (<http://www.aquavallis.com/>) по производству фильтровального материала и продукции на его основе. В настоящее время оно выпускает партии фильтровального материала (торговая марка «Aquavallis») и оборудование на его основе. Заключены долгосрочные соглашения по использованию фильтровального оборудования в ОАО «ТомскПиво» и ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга», Sanny-Eco (Вьетнам), НТЗ (Словения). С использованием фильтровального материала разработан и производится набор фильтрационного оборудования, которое может использоваться в бытовом и общественном потреблении. В 2008 году продано фильтровального оборудования на сумму около 5 млн руб.

В настоящее время на рынке ассортимент добавок к машинным маслам «ФОРУМ» составляет 12 видов продуктов для различных узлов, механизмов и типов автомобилей. Производство порошка ФОРУМ организовано на базе опытного участка Института химии ДВО РАН. Производительность участка достигает 12 т порошка в год, что позволяет ежегодно обеспечить антифрикционной противозносной добавкой к маслам до 1 млн легковых автомобилей. В Новосибирске и Самаре созданы малые инновационные предприятия, обеспечивающие производство добавок с использованием порошка УПТФЭ, произведенного в Институте химии ДВО РАН. Организована дилерская сеть, реализующая в розничную продажу выпускаемую продукцию во многих городах России. Добавки экспортируются в Японию, Китай, Южную Корею. С начала выхода

продукта на рынок было реализовано продукции на сумму более 115 млн руб.

После многолетних испытаний в головных НИИ Министерства обороны РФ и производителей автомобильной и бронетехники в 2006 году Центральным управлением ракетного топлива и горючего МО РФ, Главным автомобильным и бронетанковым управлением МО РФ и руководством ОАО «КАМАЗ» принято совместное решение о допуске добавки «ФОРУМ» к применению на федеральной военной технике. Использование добавки повышает надежность работы двигателей военной техники и обеспечивает их защиту от агрессивных технических и диверсионных воздействий. В настоящее время ФОРУМ внедряется на морских судах.

Использование технологий авторов работы наряду с большим производственным и экономическим значением имеет важный экологический и социологический аспекты. Так, применение абразивных порошков на основе оксида алюминия позволило заменить порошки на основе окиси хрома, используемые ранее на подшипниковых заводах страны, и устранить проблемы, связанные с утилизацией токсичных отходов и вредностью производства для человека и окружающей среды. Поставленные на ООО «Органика» установки по переработке азалаптина и других сильнодействующих лекарственных средств позволили отказаться от применяемого ранее на некоторых вредных для здоровья технологических операциях ручного труда.

Автотранспорт является одним из основных загрязнителей атмосферы, особенно в больших городах, и одна из экологических проблем – уменьшение загрязнения от выхлопов. Добавки к машинным маслам, разработанные авторами, уменьшают выбросы за счет оптимизации работы двигателей, при этом происходит экономия топлива, увеличение ресурса работы масел. Наиболее эффективно действие добавки проявляется на подержанных автомобилях, составляющих большую часть российского автопарка. Их применение, как минимум на 10 %, уменьшает нагрузку на окружающую среду по газовым выхлопам. Разработка и реализации технологии получения ультрадисперсных порошков из отходов политетрафторэтилена позволили облегчить экологические и экономические проблемы, имеющиеся при производстве и эксплуатации изделий из фторполи-

меров. В настоящее время переработаны десятки тонн отходов фторполимеров, складировавшихся на полигонах промышленных предприятий.

Другим социально значимым результатом является тот, что около 40 школьных и детских учреждений Томской области в настоящее время обеспечиваются питьевой водой с помощью продукции, выпущенной ООО «Аквазон».

Достоинством данной работы является и тот факт, что авторами, в результате длительных поисков и решения административных и организационных проблем, были найдены и апробированы оптимальные легитимные формы структур в государственных научных и образовательных учреждениях, выпускающих высокотехнологичную продукцию по своим научно-техническим разработкам. Сложность инновационной деятельности сопряжена с постоянно меняющимися нормативными документами в вопросах интеллектуальной собственности, коммерческой деятельности МИП и государственных учреждений, колебаниями рынка, а потому приходится быть в постоянном поиске ненаказуемых форм функционирования. Подробное описание эволюции организационных форм производства, на примере организации выпуска продукта ФОРУМ, рассмотрено в [5.2]. Авторским коллективом продемонстрирована возможность долгосрочной инновационной и производственной деятельности в рамках опытного производства институтов. Этот опыт может использоваться другими исследователями и учреждениями при инновационной реализации своих научно-технических разработок. Созданы малые инновационные предприятия в различных городах России, например ООО «НПО “Мипор”», ООО «Передовые порошковые технологии», ООО «Аквазон», ООО «Полимер Сибири», ООО «Владфорум» и др. Число созданных малых инновационных предприятий и фирм, использующих разработки авторского коллектива, производящих и реализующих товарную продукцию, – 12. А общее число рабочих мест, использующих разработанные технологии, – более двух тысяч. Внедрение разработок в производство обеспечило успешную экономическую деятельность целого ряда существовавших предприятий, позволило сохранить или создать сотни рабочих мест.

## Литература

- В.1. *Нанотехнологии. Азбука для всех* / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2008. – 368 с.
- В.2. *Третьяков Ю.Д.* Проблема развития нанотехнологии в России и за рубежом // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – № 1(45). – С. 13 – 19.
- В.3. *Бузник В.М.* Малый высокотехнологический бизнес. – Владивосток: Дальнаука, 1996. – 60 с.
- В.4. *Бузник В.М.* Химия. Устойчивое развитие, Высокотехнологический бизнес. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 220 с.

### Глава 1

- 1.1. *Новые материалы* / под ред. Ю.С. Карабасова. – М: МИСИС, 2002. – 736 с.
- 1.2. *Rosetti R., Ellison J.L., Gibson J.M., Brus I.E.* // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V.80. – No. 9. – P. 44 – 64
- 1.3. *Herron N., Calabrese J.C., Forneth W.E., Wang Y.* // *Science*. – 1993. – V. 259. – No. 5100. – P. 1426.
- 1.4. *Kuczynski J., Thomas J.K.* // *J. Phys. Chem.* – 1983. – V. 87. – No. 26. P.5498
- 1.5. *Wang Y., Suna A.J., Mchugh J., et al.* // *J. Chem. Phys.* – 1990. – V. 92. – No. 11. – P. 6927.
- 1.6. *Herron N., Wang Y., Eddy M., et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1989. – V. III. – No. 2. – P. 530.
- 1.7. *Wang Y., Herron N.* // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V.91. – No. 1. – P. 257; 1988. – V. 92. – No. 18. – P. 49S8.
- 1.8. *Schmid G.* // *Nanostruct. Mater.* – 1995. – V. 6. – No. 1 – 4. – P. 15.
- 1.9. *Bleier A., Cannon R.* // *Better Ceramics Through Chemistry* / Eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich. – Pittsburg, 1986. – P. 71.
- 1.10. *Franz G., Schwier G.* // *Raw Materials for New Technologies* / Ed. M. Kursten. – Stuttgart: Nagele and Obermuller, 1990. – P. I.
- 1.11. *Чернов В.М., Литвин В.И., Миротюк И.Ф., Цырина В.В.* // *Неорганические материалы*. – 1993. – Т. 29. – № 7. – С. 1019.
- 1.12. *Hatakeyama F., Kanzaki Sh.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1990. – V. 73. – No. 7. – P. 2107.

- 1.13. *McCandlish I.E., Kear B.H., Kirn B.K.* // Nanostruct. Mater. – 1992. – V. 1. – No. 1. – P. 119.
- 1.14. *Wu L., Bin J., Kirn B.K., et al.* // Proc. of the 13th Intern. Plansee Seminar / Eds. H. Bildstem and R. Eck. – Reutte: Metallwerk Plansee, 1993. – V. 3. – P. 667.
- 1.15. *Seegopaul P., McCandlish L.E., Shinneman P.M.* // Intern. J. Refr. Met. and Hard Mater. – 1997. – V. 15. – Nos. 1–3. – P. 133.
- 1.16. *Мельниченко И., Подденежный Е.* Золь-гель-технология – прорыв в XXI век // Технологическое оборудование и материалы. – 1998. – № 3.
- 1.17. *Комарницкий Г.В., Малочкин О.В., Панов В.С.* Композиционный материал на основе ультрадисперсного диоксида циркония // Материалы Межд. научно-техн. конф. «Порошковые и композиционные материалы, структура, свойства, технологии получения». – Новочеркасск, 2002.
- 1.18. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П.* Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977.
- 1.19. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986.
- 1.20. *Андреевский Р.А.* // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 5. – С. 431.
- 1.21. *Gonsalves K.E., Kembaiyan K.T.* // Solid State Ionics. – 1989. – V. 32/33. – No. 2. – P. 661.
- 1.22. *Wade T., Park J., Garza E.G., et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – No. 24. – P. 9457.
- 1.23. *Mirabelli M.G., Lynch A.T., Sheddon L.G.* // Solid State Ionics. – 1989. – V. 32/33. – No. 2. – P. 655.
- 1.24. *Rice G.W., Woodin R.L.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1988. – V. 71. – No. 1. – P. 181.
- 1.25. *Ермилов А.Г., Ракова Н.Н.* Исследование возможности получения нанокристаллических WC – Co порошкообразных материалов при термическом разложении вольфрамсодержащей металлоорганической смеси // Материалы Межд. научно-технической конференции «Порошковые и композиционные материалы, структура, свойства, технологии получения». – Новочеркасск, 2002.
- 1.26. *Троицкий В.И., Гуров В.С., Берестенко В.И.* // Химия высоких энергий. – 1979. – Т. 13, X 3. – С. 267.
- 1.27. *Миллер Т.Н.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1979. – Т. 15. – № 4. – С. 557–595.
- 1.28. *Косолапова Т.Я., Макаренко Г.И., Зятевич Д.П.* // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1979. – Т. 24. – № 3. – С. 228.
- 1.29. *Миллер Т.Н., Грабис Я.П.* // Методы получения, свойства и области применения нитридов. – Рига: Зинатне, 1980. – С. 5.
- 1.30. *Миллер Т.Н.* // Нитриды – методы получения, свойства и области применения: В 2-х т. – Рига: Зинатне, 1984. – Т. I. – С. 8.

- 1.31. *Charley R.W., Lednor P.W.* // *Advanced Mater.* – 1991. – V. 3. – No. 10. – P. 474.
- 1.32. *Uyeda R.* // *Progr. Mater. Sci.* – 1991. – V. 35. – No. 1. – P. 1.
- 1.33. *Петрунин В.Ф., Погонин В.А., Трусоев Л.И. и др.* // *Изв. АН СССР. Не-  
орган. материалы.* – 1981. – Т. 17. – № 1. – С. 59.
- 1.34. *Петрунин В.Ф., Андреев Ю.Г., Миллер Т.Н., Грабис Я.П.* // *Порошко-  
вая металлургия.* – 1980. – № 9. – С. 90.
- 1.35. *Блинков И.В., Иванов А.В., Орехов И.В.* // *Физика и химия обработки  
материалов.* – 1992. – № 2. – С. 73.
- 1.36. *Thevenot F.* // *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and  
Borides* / Ed. R. Freer. – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press,  
1990. – P. 87.
- 1.37. *Алексеев Н.В., Самохин А.В., Куркин Е.Н. и др.* // *Физика и химия об-  
работки материалов.* – 1997. – № 3. – С. 33.
- 1.38. *Хэггерти Док., Кеннон У.* // *Индукцируемые лазером химические про-  
цессы.* – М.: Мир, 1984. – С. 183.
- 1.39. *Карлов Н.В., Кириченко М.А., Лукьянчук В.С.* // *Успехи химии.* – 1993.  
– Т. 62. – № 3. – С. 223.
- 1.40. *Casey L.D., Haggerty J.S.* // *J. Mater. Sci.* – 1987. – V. 22. – No. 2. –  
P. 737.
- 1.41. *Петров Ю.Н.* // *Оптика и спектроскопия.* – 1969. – Т. 27. – № 4.
- 1.42. *Gunther B., Kampmann A.* // *Nanostruct. Mater.* – 1992. – V. 1. – No. 1. –  
P. 27.
- 1.43. *Hahn H., Averbach R.S.* // *J. Appl. Phys.* – 1990. – V. 67. – No. 2. –  
P. 1113.
- 1.44. *Skandan G., Hahn H., Parker J.C.* // *Scripta Metal. Mater.* – 1991. – V. 25.  
– No. 10. – P. 2359.
- 1.45. *El-Shall M.S., Gravier D., Pemisz U., Baraton M.J.* // *Nanostruct. Mater.* –  
1995. – V. 6. – No. 1-4. – P. 297.
- 1.46. *Kear B.H., Strutt P.R.* // *Ibid.* – P. 227.
- 1.47. *De Carri P.S., Jamieson J.C.* // *Science.* – 1961. – V. 133. – No. 3467. –  
P. 1821.
- 1.48. *Белашанко А.Г., Букаемский А.А., Кузьмин И.Г., Ставер А.М.* // *Физ.  
горения и взрыва.* – 1993. – Т. 29. – № 6. – С. 111.
- 1.49. *Котов Ю.А., Яворский Н.А.* Исследование частиц, образующихся при  
электрическом взрыве проводников // *Физика и химия обработки ма-  
териалов.* – 1978. – № 4. – С. 24 – 29.
- 1.50. *Валевич В.В., Седой В.С.* Получение высокодисперсных порошков при  
быстром электрическом взрыве // *Изв. вузов. Физика.* – 1998. – № 6. –  
С. 70 – 76.

- 1.51. *Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В.* Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
- 1.52. *Ильин А.Н.* // Физика и химия обработки материалов. – 1994. – № 3. – С. 94.
- 1.53. *Сиденко П.М.* Измельчение в химической промышленности. – М.: Химия, 1977.
- 1.54. *Siegfried B.* Possibilities and limits of fine grinding with aid of tube and vibration mills // *Maschinenmarkt*. – 1993. – Bd 99. – N 16.
- 1.55. *Scheibe W.* Formation and dispersion of agglomerates during dry fine-grinding // *Zement-Kalk-Gips*. – 1991. – Bd 44. – N 2.
- 1.56. *Wolf R., Herrmann R., Hoffmann B., et al.* Improvement of the efficiency of dry fine grinding and classification by addition of surfactants // *TIZ Intern. Pulver. Schuettgut, Verfahrenstech.* – 1994. – Bd 118. – N 4/5.
- 1.57. *Ito M.* Technology for super-fine powders grinding // *Chem. Industry*. – 1991. – V. 42. – No. 7.
- 1.58. *Механохимический синтез в неорганической химии* / под ред. Е.Г. Авакумова. – Новосибирск: Наука, 1991.
- 1.59. *Fecht H.-J.* // *Nanostruct. Mater.* – 1995. – V.6. – Nos. 1 – 4. – P. 33.
- 1.60. *Дэвидсон И., Харрисон Д.* Псевдооживление. – М., 1974.
- 1.61. *Gutsche U., Kapur P.C., Fuestenau D.W.* Comminution of single particles in a rigidly-mounted roll mill // *Powder Technology*. – 1993. – V. 76. – No. 3.
- 1.62. *Акунов В.И.* Струйные мельницы. – М.: Машиностроение, 1967.
- 1.63. *Silverberg P.M., Sharon S.M.* Homing in on the best size reduction method // *Chemical Engineering*. – 1998, November. – V. 105. – No. 12.
- 1.64. *Biryukov Yu., Zarko V., Vorozhtsov A.* Pneumatic production methods for powdered energetic materials // *Energetic Materials. Particle Processing and Characterization* / Ed. by U. Teipel. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim. Germany, 2005. – P. 275 – 292.
- 1.65. *Бирюков Ю.А., Пачин В.Н., Росляк А.Т.* Пневматические методы и аппараты порошковой технологии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990.
- 1.66. *Божков В.Г., Торхов Н.А., Ивонин И.В., Новиков В.А.* Определение фрактальной размерности поверхности эпитаксиального *n*-GaAs в локальном пределе // *Физика и техника полупроводников*. – 2009. – Т. 43. – Вып. 1. – С. 38 – 47.
- 1.67. *Божков В.Г., Торхов Н.А., Ивонин И.В., Новиков В.А.* Исследование свойств поверхности арсенида галлия методом атомно-силовой микроскопии // *Физика и техника полупроводников*. – 2008. – Т. 42. – Вып. 5. – С. 546 – 554.



- 1.68. Лаврентьева Л.Г., Вилисова М.Д., Бобровникова И.А. и др. Дефекты в слоях GaAs и InGaAs, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низких температурах // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 12. – С. 63 – 72.
- 1.69. Ивонин И.В., Субач С.В. Роль адсорбционного слоя при формировании фазовой неоднородности на границе раздела InP/GaAs // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 6. – С. 15 – 21.

## Глава 2

- 2.1. Бирюков Ю.А., Росляк А.Т. и др. Пневмоциркуляционная технология получения субмикронных и наноразмерных порошков различного назначения // Известия вузов. Сев.-Кавк. регион. Технические науки. Спецвыпуск «Композиционные материалы». – 2004. – С. 65 – 67.
- 2.2. Белов Н.Н., Бирюков Ю.А., Росляк А.Т. и др. Механизм измельчения частиц при получении субмикронных порошков тугоплавких соединений в пневмоциркуляционном аппарате // Докл. РАН. – 2004. – Т. 397. – № 3. – С. 337 – 341.
- 2.3. Белов Н.Н., Бирюков Ю.А., Росляк А.Т. и др. Процессы ударного взаимодействия частиц керамических материалов при измельчении в пневмоциркуляционном аппарате // Теоретические основы химической технологии. – 2005. – Т. 39. – № 3. – С. 327 – 333.
- 2.4. Белов Н.Н., Бирюков Ю.А., Росляк А.Т., Афанасьева С.А. Моделирование процессов ударного взаимодействия частиц при получении субмикронных порошков тугоплавких соединений // Дальневосточный математический журнал РАН. – 2001. – Т. 2. – № 2.
- 2.5. Белов Н.Н., Бирюков Ю.А., Югов Н.Т. и др. Исследование процессов ударного взаимодействия частиц керамических материалов в пневмоциркуляционном аппарате // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2003. – № 2. – С. 112 – 128.
- 2.6. Kestelman V., Biryukov Yu., Ziatdinov M., et al. Pneumocirculation method of obtaining nano- and submicronic powders of advanced materials on their basis // 2003 National Space and Missile Materials Symposium «Developing Materials to Enable Our Future in Space». San Diego, 23 – 27 June 2003. – P. 87-1 – 87-30.
- 2.7. Афанасьева С.А., Белов Н.Н., Толкачев В.Ф. и др. Особенности ударно-волнового деформирования пористой керамики  $Al_2O_3$  // Докл. РАН. – 1999. – Т. 368. – № 4. – С. 477 – 479.
- 2.8. Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортков В.Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. – М.: Янус-К, 1996. – 408 с.

- 2.9. Бирюков Ю.А., Анциферов В.Н., Обьедков А.Ю. и др. Получение наноразмерных порошков в пневматических циркуляционных аппаратах // Новые перспективные материалы и технологии их получения: Сб. науч. трудов Межд. конф. 9 – 12 октября 2007 г. – Волгоград: Изд-во РПК «Политехнику», 2007. – С. 24 – 25.
- 2.10. Biryukov Yu., Vorozhtsov A., Bogdanov L. Obtaining submicron abrasive powders by pneumatic processing of electric corundum and products of solid Rocket propellants combustion // 29th International Annual Conference of ICT. Energetic materials: Production, Processing and Characterization. June 30 – July 3, 1998. Karlsruhe, Germany, Report P162. – 9 p.
- 2.11. Бирюков Ю.А., Васенин И.М. и др. Пневматический циркуляционный аппарат для получения опытно-промышленных партий субмикронных порошков // Конструкции из композиционных материалов. – 2006. – № 4. – С. 23 – 26.
- 2.12. Ishenko A.N., Khomenko Y.P., Biryukov Y.A., et al. An investigation of submicron metal particles influence on burning rate of porous composite fuels // 32nd International Annual Conference of ICT, 2001. Karlsruhe, Federal Republic of Germany. – P. 35-1 – 35-12.
- 2.13. Барышев М.С., Бирюков Ю.А., Бураков В.А. и др. Конвективное горение композитных моноблочных топлив с ультрадисперсным алюминием // Труды Междунар. конф. Байкальские чтения II по моделированию процессов в синергетических системах. – Улан-Удэ; Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – С. 24 – 26.
- 2.14. Богданов Л.Н., Ищенко А.Н., Бирюков А.Ю. и др. Пневмоциркуляционный метод получения фракционированных порошков алюминия для моноблочных твердых топлив // Доклады 4-й Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики». Томск, 4 – 6 октября 2004. – С. 132 – 134.
- 2.15. Барышев М.С., Бирюков Ю.А., Бураков В.А. и др. Исследование влияния ультрадисперсных алюминиевых частиц на характеристики горения моноблочных зарядов и баллистические параметры выстрела. // Докл. IV Междун. конф. «Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и в ствольных системах» (ICOC-2002). – Ижевск, 2004. – С. 187 – 204.
- 2.16. Заявка 2007147748/02 (052337) от 20.12.2007. Активированный алюминий, способ его получения, устройство для реализации способа и блок управления устройством / Ю.А. Бирюков, Л.Н. Богданов, Г.Е. Дунаевский, В.Ф. Евстафьев, И.В. Ивоини, А.Н. Ищенко, А.М. Лымарь.
- 2.17. Бирюков Ю.А., Гусс Ф.В., Подсёвалова З.Б. и др. Современные пневматические циркуляционные аппараты для измельчения, фракционирования, смешивания, сушки и опыт их эксплуатации в ОАО «Орга-

- ника» // «Химия и технология лекарственных препаратов и полупродуктов»: Материалы научно-практической конференции. Новокузнецк, 27 июня 2002 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – С. 192 – 195.
- 2.18. Бирюков Ю.А. и др. Опыт эксплуатации в ООО «Органика» пневмоциркуляционных аппаратов для измельчения, фракционирования и смешивания порошков // Фунд. и прикл. проблемы механики: Докл. V Всерос. науч. конф. Томск, 3 – 5 октября 2006 г. – С. 329 – 330.
- 2.19. Бирюков Ю.А., Дунаевский Г.Е., Обьедков А.Ю. и др. Исследования по получению керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – SiC методом горения // Конструкции из композиционных материалов. – 2006. – № 4. – С. 19 – 22.
- 2.20. Зиятдинов М.Х., Бирюков Ю.А., Анциферов В.Н. и др. Исследование некоторых закономерностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза неорганических соединений с использованием субмикронных компонентов // Новые перспективные материалы и технологии их получения: Сб. науч. трудов Межд. конф. 9 – 12 октября 2007 г. – Волгоград: Изд-во РПК «Политехник», 2007. – С. 54 – 55.
- 2.21. Biryukov Yu., Roslyak A., Perkov V., Bogdanov L. Experience on obtaining of nano and submicron powders of organic and inorganic materials // 4th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology (KORUS 2000) June 26 – 30, 2000, University of Ulsan, Ulsan, Korea. – P. 291 – 294.
- 2.22. Бирюков Ю.А., Росляк А.Т., Богданов Л.Н. Особенности получения субмикронных порошков тугоплавких соединений в пневмоциркуляционном аппарате // Вестник ПГТУ. – Пермь: Изд-во ПГТУ, 2000. – Вып. № 5. – С. 28 – 31.

### Глава 3

- 3.1. Abrams R. CH3629 // University of Chicago. – Chicago, Illinois, 1946.
- 3.2. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков // Изв. вузов. Физика. – 1996. – № 4. – С. 114 – 136.
- 3.3. Котов Ю.А., Яворовский Н.А. Исследования частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физ. и хим. обработ. матер. – 1978. – № 4. – С. 24 – 29.
- 3.4. Котов Ю.А. Получение нанопорошков методом ЭВП // IV Всероссийская конф. «Физикохимия ультрадисперсных систем»: Сб. науч. трудов. – М., 1999. – С. 60 – 66.
- 3.5. Азаркевич Е.И., Седой В.С. Неприменимость модели Беннета для расчета напряжения на взрывающихся проволоках // Разработка и применение источников интенсивных пучков / под. ред. Г.А. Месяца. – Новосибирск: Наука, 1976. – С. 59 – 61.

- 3.6. *Азаркевич Е.И.* Применение теории подобия к расчету некоторых характеристик электрического взрыва проводников // ЖТФ. – 1973. – Т. 43. – № 1. – С. 141.
- 3.7. *Азаркевич Е.И., Котов Ю.А., Седой В.С.* Условия возникновения паузы тока при электрическом взрыве проводников // ЖТФ. – 1975. – Т. 45. – Вып. 1. – С. 175.
- 3.8. *Котов Ю.А., Седой В.С., Чемезова Л.И.* Энергетические и временные характеристики LC-контуров с взрывающимся проводником // Разработка и применение источников интенсивных пучков / под. ред. Г.А. Месяца. – Новосибирск, 1976. – с. 61 – 69.
- 3.9. *Ильин А.П.* Структурно-энергетическое состояние электровзрывных ультрадисперсных порошков и процессы релаксации в них // Изв. вузов. Физика. – 1996. – № 4. – С. 136 – 144.
- 3.10. *Ильин А.П.* Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом электрического взрыва проволок // Физика и химия обработки материалов. – 1994. – № 3. – С. 94.
- 3.11. *Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В.* Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58 – 61.
- 3.12. *Патент RU 2048277 C1, 6B 22F9/14.* Способ получения высокодисперсных порошков неорганических веществ / Яворовский Н.А. (РФ) – 4947132/02; Заявлено 04.04.95; Опубл. 20.11.95.
- 3.13. *Азаркевич Е.И., Бекетов И.В., Котов Ю.А. и др.* Характеристики электровзрывных нанопорошков оксида титана // V Всероссийская конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем»: Сб. науч. тр. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – Ч. 1. – С. 104 – 108.
- 3.14. *Котов Ю.А., Азаркевич Е.И., Бекетов И.В. и др.* Нанопорошки оксидов железа, полученные электрическим взрывом проволоки // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 43. – № 5. – С. 1 – 6.
- 3.15. *Азаркевич Е.И., Котов Ю.А., Мурказев А.М.* Исследование образования порошков металла и оксида при электрическом взрыве алюминиевых проводников // IV Всероссийская конференция «Физикохимия ультрадисперсных систем»: Сб. науч. трудов. – М. 1999. – С. 70 – 73.
- 3.16. *Kotov Y.A., Azarkevich E.I., Beketov I.V., et al.* Producing Al and  $Al_2O_3$  nanopowders by electrical explosion of wire // Key Engineering Materials. Switzerland. – 1997. – V. 132 – 136. – P. 173 – 176.
- 3.17. *Лернер М.И.* Образование наноразмерной фазы при электрическом взрыве проводников // Изв. вузов. Физика. – 2006. – Т. 49. – № 6. – С. 91 – 95.
- 3.18. *Лернер М.И., Шаманский В.В.* Формирование наночастиц при воздействии на металлический проводник импульса тока большой мощности // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45. – С. 112 – 115.

- 3.19. *Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В.* Зависимость дисперсности нанопорошков металлов и процесса их агломерации от температуры газовой среды при электрическом взрыве проводников // *Физическая мезомеханика. Спецвыпуск.* – 2004. – № 7. – Ч. 2. – С. 340 – 343.
- 3.20. *Лернер М.И., Савельев Г.Г., Сваровская Н.В., Галанов А.И.* Низкотемпературное спекание электровзрывных нанопорошков // *Изв. Томского политех. ун-та.* – 2006. – Т. 309. – № 4. – С. 69 – 72.
- 3.21. *Лернер М., Ворожцов А., Eisenreich N. и др.* Научные аспекты при классификации взрыво- и пожароопасности металлических нанопорошков // *Изв. вузов. Физика.* – 2008. – № 8/2. – С. 190 – 198.
- 3.22. *Поттер Д.* Вычислительные методы в физике. – М.: Мир, 1975. – 218 с.
- 3.23. *Валуев А.А., Норман Г.Э., Подлипчук В.Ю.* Уравнения метода молекулярной динамики // *Термодинамика необратимых процессов.* – М.: Наука, 1987. – С. 11 – 17.
- 3.24. *Harrison W.A.* Pseudopotentials in Theory of Metals. – New York; Amsterdam, 1966. – 336 с.
- 3.25. *Сена Л.А.* Единицы физических величин и их размерности. – М.: Наука, 1977. – 432 с.
- 3.26. *Панин В.Е., Хон Ю.А., Наумов И.И. и др.* Теория фаз в сплавах. – Новосибирск: Наука, 1984. – 220 с.
- 3.27. *Daw M.S., Baskes M.J.* Embedded atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // *Phys. Rev.* – 1984. – V. B29. – No. 12. – P. 6443 – 6453.
- 3.28. *Foiles S.M., Baskes M.J., Daw M.S.* Embedded-atom-method for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // *Phys. Rev.* – 1986. – V. B33. – No. 12. – P. 7983 – 7991.
- 3.29. *Панин В.Е., Макаров П.В., Псахье С.Г. и др.* Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: в 2 т. – Новосибирск: Наука, Сибирская издательская книга РАН, 1995. – Т. 2. – 320 с.
- 3.30. *Kumikov V.K., Khokonov Kh.B.* On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals // *J. Appl. Phys.* – 1983. – V. 54. – No. 3. – P. 1346 – 1350.
- 3.31. *Foiles S.M.* Calculation of the surface segregation of Ni-Cu alloys with the use of the embedded atom method // *Phys. Rev.* – 1985. – V. B32. – No. 12. – P. 7685 – 7693.
- 3.32. *Rose J.H., Smith J.R., Guinea F., Ferrante J.* Universal features of the equation of state of metals // *Phys. Rev.* – 1984. – V. B29. – No. 6. – P. 2963 – 2969.
- 3.33. *Tarasov S., Kolubaev A., Belyaev S., et al.* Study of friction by nanocopper additives to motor oil // *Wear.* – 2002. – V. 252. – P. 63 – 69.

- 3.34. *Sakovich G., Komarov V., Vorozhtsov A., et al.* Inorganic nanopowders and products // *Energetic Materials: 37th International Annual Conference of ICT* June 27 – June 30, 2006. – *Franhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Federal Republic of Germany*, 2006. – P. 166 – 176.
- 3.35. *Lerner M., Pavlovets G., Meleshko V., et al.* Advanced technologies of controlled manufacturing and the use of nanometals in high-energy materials (HEM) formulation // *International Workshop on MEMS and Nanotechnology Integration (MNI): Applications*. 10 – 11 May 2004. – *Montreux, Switzerland*, 2004. – P. 84 – 85.
- 3.36. *Ivanov G., Lerner M., Tepper F.* Intermetallic alloy formation from nanophase metal powders produced by electro-exploding wires // *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*. – 1996. – V. 4. – P. 15/55 – 15/63.
- 3.37. *Даммер В., Лернер М., Ворожцов А. и др.* Способ получения нанопорошков карбида вольфрама // *Изв. вузов. Физика*. – 2007. – № 9/2. – С. 79 – 85.
- 3.38. *Патент РФ № 2328447.* Способ получения нановолокон оксидно-гидроксидных фаз алюминия / *Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В., Глазкова Е.А.*
- 3.39. *Tepper F., Lerner M., Ginley D.* Nanosized Alumina Fibers // *Bulletin Am. Ceramic Soc.* – June 2001. – P. 57 – 60.
- 3.40. *Tepper F., Kaledin L., Ginley D., et al.* Characteristics of nano-metal and nano-ceramic precursors // *Proc. of the Am. Soc. for Composites, Technical Conference*. – 2001. – 16<sup>th</sup>. – P. 376 – 387.
- 3.41. *Патент РФ № 2317843.* Фильтрующий материал, способ его получения и способ фильтрования / *Лернер М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Руденский Г.Е., Репин В.В., Пугачев В.Г.*

#### Глава 4

- 4.1. *Панишин А.Ю., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С.* Фторопласты. – *Ленинград: Химия*, 1978. – 232 с.
- 4.2. *Бузник В.М.* // *Российский химический журнал*. – 2008. – Т. LII. – № 3. – С. 7 – 12.
- 4.3. *П.-Ж. де Жен, Бадос Ж.* Хрупкие объекты. – *М.: Мир*, 2000. – 189 с.
- 4.4. *Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др.* Металлополимерные наноккомпозиты. – *Новосибирск: Изд-во СО РАН*, 2005. – 260 с.
- 4.5. *Патент 1775419 РФ, МКИ<sup>3</sup> C08J 11/04.* Способ переработки политетрафторэтилена / *Цветников А.К., Уминский А.А. (РФ)*. – 4 с.: ил.
- 4.6. *Патент 1763210 РФ, МКИ<sup>3</sup> B29B 17/00.* Установка для переработки политетрафторэтилена / *Цветников А.К., Уминский А.А., Царев В.А. (РФ)*. – 4 с.: ил.

- 4.7. Патент 2035308 РФ, МКИ<sup>5</sup> B29B 17/00. Установка для переработки политетрафторэтилена / Цветников А.К. (РФ). – 4 с.: ил.
- 4.8. Патент 1808194 РФ, МКИ<sup>5</sup> C08F 8/50, C08J 11/18. Способ получения полифторуглерода / Цветников А.К., Уминский А.А. (РФ). – 4 с.: ил.
- 4.9. Патент 2100376 РФ, МКИ<sup>6</sup> C08F 114/26, C08J 11/04, 11/10. Способ получения тонкодисперсного ПТФЭ и содержащая его масляная композиция / Цветников А.К., Бузник В. М., Матвеев Л.А. (РФ). – 5 с.: ил.
- 4.10. Патент 2068037 РФ, МКИ<sup>6</sup> C25D 11/18. Способ получения композиционных покрытий на Al и его сплавах / Гнеденков С.И., Гордиенко П.С., Хрисанфова О.В., Коврянов А.Н., Руднев В.М., Яровая Т.П., Синябрюхов С.Л., Цветников А.К., Бузник В.М., Минаев А.И., Лысенко Л.В. (РФ). – 5 с.: ил.
- 4.11. Патент 2149218 РФ, МКИ<sup>6</sup> C23C30/00, C23C24/04. Состав для покрытий и способ его нанесения / Бузник В.М. Цветников А.К. Алхимов А.П. Лаврушин В.В. Ломовский О.И. Беляев Е.Ю. (РФ). – 4 с.
- 4.12. Бузник В.М., Гришин М.В., Терехов А.С. и др. Первая Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием. Фторполимерные материалы. – Кирово-Чепецк, 2008. – С. 81.
- 4.13. Мурин А.В., Дедов С.А., Новикова М.Д. и др. // Фторполимерные материалы. Научно-технические, производственные и коммерческие аспекты. Тез. докл. – Кирово-Чепецк, 2008. – С. 27.
- 4.14. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Калинин Л.А. и др. // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 3. – С. 89 – 96.
- 4.15. Бузник В.М., Михалин И.Н., Семянников П.П. и др. Химия в интересах устойчивого развития // 2004. – № 12. – С. 605 – 610.
- 4.16. Анисимов М.П., Бакланов А.М., Онищук А.А. и др. Генерация наноаэрозолей из продуктов пиролиза политетрафторэтилена // Докл. РАН. – 2005. – Т. 405. – № 6. – С. 768 – 771.
- 4.17. Бузник В.М., Курявый В.Г. Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 3. – С. 131 – 139.
- 4.18. Бузник В.М., Цветников А.К., Шихунов Б.Ю., Польшин В.В. // Перспективные материалы. – 2002. – № 2. – С. 89 – 72.
- 4.19. Курявый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М. // Там же. – № 6. – С. 71 – 74.
- 4.20. Курявый В.Г., Цветников А.К., Горбунов А.В., Бузник В.М. // Там же. – С. 74 – 78.
- 4.21. Бузник В.М., Горбенко О.М., Игнатьева Л.Н. и др. // Перспективные материалы. – 2007. – № 6. – С. 56 – 59.
- 4.22. Bouznik V.M., Kirik S.D., Solov'yev L.A., Tsvetnikov A.K. // Powder Diffraction. – June 2004. – V. 19(2). – P. 135 – 141.

- 4.23. *Игнатъева Л.Н., Бузник В.М.* // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 3. – С. 139 – 146.
- 4.24. *Игнатъева Л.Н., Цветников А.К., Лившиц А.Н. и др.* // Журн. структ. химии. – 2002. – Т. 43. – № 1. – С. 69 – 73.
- 4.25. *Бузник В.М., Габуда С.Н., Козлова С.Г., Цветников А.К.* // Журн. структ. химии. – 2003. – Т. 44. – № 6. – С. 1152 – 1155.
- 4.26. *Игнатъева Л.И., Белоллицев А.Ю., Козлова С.Б., Бузник В.М.* // Журн. структ. химии. – 2004. – Т. 45. – № 4. – С. 631 – 642.
- 4.27. *Игнатъева Л.Н., Бузник В.М.* // Журнал физической химии. – 2005. – Т. 79. – № 9. – С. 1631 – 1638.
- 4.28. *Игнатъева Л.Н., Бузник В.М.* // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 3. – С. 139 – 146.
- 4.29. *Галлямов М.О., Никитин Л.Н., Николаев А.Ю. и др.* // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69. – № 4. – С. 448 – 462
- 4.30. *Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галиев Э.Е. и др.* // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 3. – С. 56 – 65.
- 4.31. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 7. – С. 619 – 638.
- 4.32. *Фторполимеры* / Ред. И.Л. Кнунянца, В.А. Пономаренко. – М.: Мир, 1975. – 448 с.
- 4.33. *Ignatieva L., Kuryaviy V., Polishchuk S., et al.* // European Polymer Congress. Moscow, 2005. 1772. Ex. Tes.
- 4.34. *Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н.* Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. – Якутск: ЯФ Из-ва СО РАН, 2003. – 224с.
- 4.35. *Ломовский О.И., Политов А.А., Дудина Д.В. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – № 12. – С. 619 – 626.
- 4.36. *Бирюков Ю.А., Богданов Л.Н., Ивонин И.В. и др.* // Фторполимерные материалы. Научно-технические, производственные и коммерческие аспекты: Тез. докл. на первой Всерос. науч.-практич. конф. – Кирово-Чепецк, 2008. – С. 71.
- 4.37. *Губин С.П., Коробов М.С., Юрков Г.Ю. и др.* // Докл. РАН. – 2003. – Т. 388. – № 4. – С. 213 – 217.
- 4.38. *Gubin S.P., Dotsenko I.P., Yurkov G.Yu., et al.* // Kona Powder and Particle. – 2005. – No. 23. – P. 98 – 107.
- 4.39. *Gallyamov M.O., Bouznik V.M., Tsvetnikov A.K., et al.* // Polymer Preprints. – 2004. – V. 45(1). – P. 504 – 505
- 4.40. *Саид-Галиев Э.Е., Лебедева О.В., Хохлов А.Р., Schaumburg K.* // Докл. РАН. – 2003. – Т. 392. – № 1. – С. 77 – 80.
- 4.41. *Цветников А.К., Калачева Т.А., Бузник В.М.* // Лакокрасочные покрытия. – 2001. – № 1. – С. 20 – 21.



- 4.42. Квасников М.Ю., Крылова И.А. Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – № 4. – С. 10 – 15.
- 4.43. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 400 с.
- 4.44. Севастьянов В.И., Василец В.Н. // Рос. химический журнал. – 2008. Т. LН. – № 3. – С. 72 – 81.

## Глава 5

- 5.1. Бирюков Ю.А., Дунаевский Г.Е., Лымарь А.М. и др. Создание комплексной технологии получения новых материалов из субмикронных и наноразмерных компонентов // Материалы Второй Российско-итальянской конференции по инновационно-технологическому и промышленному сотрудничеству и презентации российских разработок. 16 – 17 марта 2006 г., Италия, г. Падуя.
- 5.2. Лымарь А.М. и др. Отчет о НИР «Методическое и организационно-техническое сопровождение отбора и презентации конкурентноспособных отечественных научно-технических разработок и инновационных проектов по приоритетным направлениям развития науки, техники и технологий в рамках года России в Индии» (Индия, г. Дели), ФГУ НИИ РИНКЦЭ, 2008 г., УДК 620.909(100), УДК 620.9.061.2.
- 5.3. Лымарь А.М. и др. Федеральное агентство по науке и инновациям. Федеральное государственное учреждение «Научно-исследовательский институт – Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы» (ФГУ НИИ РИНКЦЭ). Отчет о НИР «Научно-методическое и организационное обеспечение комплексной системы подготовки и презентации перспективных научно-технологических разработок при формировании экспозиций на V Московском международном салоне инноваций и инвестиций и выставке «Неделя высоких технологий» в г. Пекине (КНР) в 2005 году». – М., 2005.
- 5.4. Лымарь А.М. и др. Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное агентство по науке и инновациям, Федеральное государственное учреждение «Научно-исследовательский институт – Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы» (ФГУ НИИ РИНКЦЭ). Каталог участников и научно-технических разработок российских участников 8-й Международной выставки высоких технологий в Пекине (КНР). – М., 2005.

- 
- 5.5. *Лымарь А.М., Гагарин Б.В. и др.* «Комплексный анализ уровня отечественных и зарубежных разработок на основе опыта формирования и реализации выставочных и конгрессных проектов при поддержке государственных структур и разработка рекомендаций по организации выставочно-ярмарочной и конгрессной деятельности в Минпромэнерго России», шифр темы: МСО-2-004.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки .....</b>	<b>9</b>
1.1. Особенности строения и свойств ультрадисперсных и наноразмерных порошков .....	9
1.2. Способы получения субмикронных и наноразмер- ных порошков .....	9
1.3. Методы исследования строения и свойств порош- ковых материалов .....	35
<b>Глава 2. Пневмоциркуляционный метод получения и         обработки порошков .....</b>	<b>37</b>
2.1. Сущность пневмоциркуляционного метода .....	37
2.2. Математическое моделирование процессов разру- шения материалов пневмоциркуляционным методом .....	46
2.3. Особенности получения порошков пневмоциркуля- ционным методом .....	59
2.4. Технология производства некоторых ультрадисперс- ных порошков пневмоциркуляционным методом .....	67
<b>Глава 3. Электровзрывные порошки .....</b>	<b>74</b>
3.1. Получение нанопорошков электрическим взрывом проводников .....	76
3.2. Математическое моделирование процесса электро- теплого импульсного диспергирования провод- ника .....	86

3.3. Области применения электровзрывных нанопорошков .....	98
3.4. Выводы .....	108
<b>Глава 4. Ультрадисперсные порошок политетрафторэтилена .....</b>	<b>110</b>
4.1. Характеристика фторполимеров и фторполимерных порошков .....	110
4.2. Природа образование наноаэрозолей в газообразных продуктах пиролиза ПТФЭ .....	113
4.3. Морфологическое строение и организация ультрадисперсного порошка ПТФЭ, полученного из газовой фазы .....	117
4.4. Особенности молекулярного строения и свойств ультрадисперсного порошка ПТФЭ .....	120
4.5. Растворение низкомолекулярного ПТФЭ в сверхкритическом диоксиде углерода .....	127
4.6. Другие способы получения ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена .....	127
4.7. Композитные материалы на основе ультрадисперсных порошков ПТФЭ .....	130
4.8. Области применения порошков политетрафторэтилена .....	136
<b>Глава 5. Организация производства и коммерческой реализации порошковых продуктов .....</b>	<b>151</b>
5.1. Особенности инновационной деятельности в государственных научных организациях .....	151
5.2. Организация производства ультрадисперсных порошков пневмоциркуляционным методом .....	153
5.3. Организация производства и реализация продуктов на основе электровзрывных нанопорошков .....	159

5.4. Организация производства и коммерческой реализации фторполимерных порошков .....165

5.5. Экономический и социальный эффекты производства ультрадисперсных и наноразмерных порошков ....168

ЛИТЕРАТУРА .....174

**ДЛЯ ЗАМЕТОК**

*Научное издание*

**УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ  
И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ:  
СОЗДАНИЕ, СТРОЕНИЕ,  
ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ**

**Авторский коллектив:**

**Бирюков Юрий Александрович  
Бузник Вячеслав Михайлович  
Дунаевский Григорий Ефимович  
Ивонин Иван Варфоломеевич  
Ищенко Александр Николаевич  
Лернер Марат Израильевич  
Лымарь Анатолий Максимович  
Объедков Александр Ювенальевич  
Псахье Сергей Григорьевич  
Цветников Александр Константинович**

**Редактор Т.С. Портнова**

**Дизайн, верстка Д.В. Фортеса**

---

Изд. лиц. ИД № 04000 от 12.02.2001. Подписано к печати 15.08.2009.  
Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага мелованная. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс».  
Усл. п. л. 11,16. Уч.-изд. л. 12,50. Тираж 500 экз. Заказ № 16.

---

ООО «Издательство научно-технической литературы»  
634050, Томск, пл. Ново-Соборная, 1, тел. (3822) 533-335

Отпечатано в типографии ЗАО «М-Принт», г. Томск, ул. Пролетарская, 38/1